

(11)特許出願公開番号

特開2001-330924

(P2001-330924A)

(43)公開日 平成13年11月30日(2001.11.30)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード ⁸ (参考)
G 0 3 C 1/498	5 0 3	G 0 3 C 1/498	5 0 3 2 H 1 1 2
	5 0 1		5 0 1 2 H 1 2 3
	5 0 2		5 0 2 4 H 0 5 6
C 0 9 B 23/00		C 0 9 B 23/00	M
			K
		審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 41 頁)	最終頁に続く

(21)出願番号	特願2000-149567(P2000-149567)	(71)出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22)出願日	平成12年5月22日(2000.5.22)	(72)発明者	ソク マン ホー キムラ 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内
		Fターム(参考)	2H112 AA03 BC01 BC08 BC32 2H123 AB00 AB03 AB23 BB00 BB11 BB24 CA00 CA05 CA22 CB00 CB03 4H056 CA01 CA02 CA05 CB07 CC02 CC08 CE03 DD03 DD11 DD16 DD19

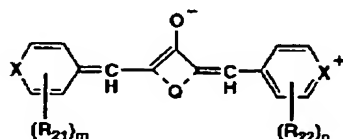
(54) 【発明の名称】 熱現像感光材料とその画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、高感度でカブリが低く、画像の鮮鋭性が優れ、保存安定性が良好で、かつ形成画像の副吸収が低いレーザーイメージャー用及びイメージセッター出力フィルム用熱現像感光材料とその画像形成方法を提供することにある。

【解決手段】 支持体上に有機銀塩、バインダー及び感光性ハロゲン化銀を含有する感光層を少なくとも１層有する熱現像感光材料において、該感光層が、例えば、一般式（１－１）で表されるカルコゲン増感剤により化学

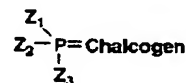
一般式(2)



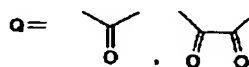
増感が施され、かつ、例えば、一般式(2)で表される赤外染料を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【化1】

一般式(1-1)



【化2】

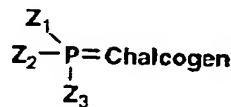


【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に有機銀塩、バインダー、カルコゲン増感剤により化学増感が施された感光性ハロゲン化銀乳剤及び赤外染料を含有する感光層を有する熱現像感光材料において、該カルコゲン増感剤が下記一般式(1-1)または(1-2)で表される化合物であり、かつ該赤外染料が下記一般式(2)～(5)から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする熱現像感光材料。

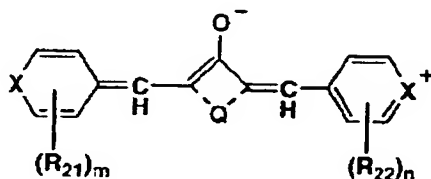
【化1】

一般式(1-1)



〔式中、 Z_1 、 Z_2 及び Z_3 は、各々脂肪族基、芳香族基、複素環基、 $-OR_7$ 、 $-NR_8$ (R_9)、 $-SR_{10}$ 、 $-SeR_{11}$ 、ハロゲン原子、水素原子を表す。 R_7 、 R_{10} 及び R_{11} は、各々脂肪族基、芳香族基、複素環基、水素原子またはカチオンを表し、 R_8 及び R_9 は、各々脂肪

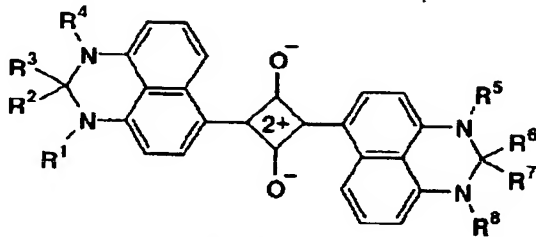
一般式(2)



〔式中、 X は硫黄原子又は酸素原子を表し、 R_{21} 、 R_{22} は各々1価の置換基を表し、 m 、 n は各々0、1、2、3又は4を表す。〕

【化4】

一般式(3)

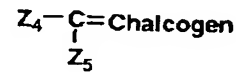


〔式中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数14以上のアリール基又はアラルキル基を表す。また、同時に R^1 と R^5 、 R^2 と R^6 、 R^3 と R^7 及び R^4 と R^8 は、同じであっても良い。また、 R^1 と R^2 及び/または R^3 と R^4 及び/または R^5 と R^6 及び/または R^7 と R^8 、あるいは R^2 と R^3 及び/または R^6 と R^7 とが結合して、5～7員環を形成しても良い。〕

族基、芳香族基、複素環基または水素原子を表す。また、 Z_1 と Z_2 、 Z_2 と Z_3 、 Z_3 と Z_1 とが、互いに環を形成してもよい。Chalcogenは、硫黄、セレン又はテルルを表す。Pはリン原子を表す。〕

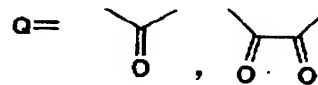
【化2】

一般式(1-2)



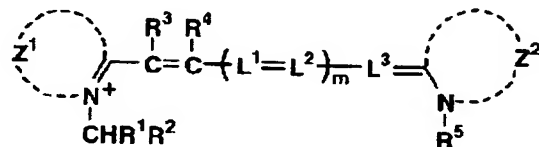
〔式中、 Z_4 及び Z_5 は、各々アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、 $-NR_1$ (R_2)、 $-OR_3$ または $-SR_4$ を表す。 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 はそれぞれ同じでも異なってもよく、アルキル基、アラルキル基、アリール基または複素環基を表す。ただし、 R_1 及び R_2 は水素原子またはアシル基であってもよい。また、 Z_4 と Z_5 が環を形成してもよい。Chalcogenは、硫黄、セレン、テルルを表す。〕

【化3】



【化5】

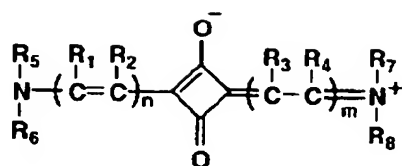
一般式(4)



〔式中、 R^1 は電子吸引性基を表し、 R^2 は水素原子、脂肪族基または芳香族基を表し、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、 $-NR^6R^7$ 、 $-OR^6$ または $-SR^7$ を表し、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に水素原子、脂肪族基または芳香族基を表し、 R^5 は、脂肪族基を表し、 L^1 、 L^2 及び L^3 は、それぞれ独立に置換されていてもよいメチンであって、メチンの置換基が結合して不飽和脂肪族環または不飽和複素環を形成してもよい。 Z^1 及び Z^2 は、それぞれ独立に5員または6員の含窒素複素環を形成する原子団であって、含窒素複素環には芳香族環が縮合していてもよく、含窒素複素環およびその縮合環は置換基を有していてもよい。 m は、0、1、2または3を表す。〕

【化6】

一般式(5)



〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、各々独立に水素原子、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、スルホニル基、カーバモイル基、アシル基、アシルアミド基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、置換又は非置換のアルキル、アリール若しくはヘタリール基であるか、又は、互いに、或いは R_5 、 R_6 、 R_7 または R_8 と結合して、置換または非置換の5～7員の脂肪環若しくは複素環を形成し、 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 は、各々独立に水素原子、置換又は非置換の炭素原子数1～6のアルキル基若しくはシクロアルキル基若しくは炭素原子数5～10のアリール基又はヘタリール基であるか、若しくは、互いに結合して置換又は非置換の5～7員の窒素含有複素環を形成し、 n 及び m は各々独立に1～4の整数である。〕

【請求項2】 請求項1記載の熱現像感光材料を、600～900nmの赤外レーザーで露光して画像形成することを特徴とする画像形成方法。

【請求項3】 露光面と走査レーザー光のなす角度が、実質的に垂直になることがないレーザー走査露光機で露光することを特徴とする請求項2記載の画像形成方法。

【請求項4】 走査レーザー光が、縦マルチであるレーザー走査露光機で露光することを特徴とする請求項2記載の画像形成方法。

【請求項5】 請求項1記載の熱現像感光材料を、露光後80℃以上200℃以下の温度で加熱して現像することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱現像感光材料及びその画像形成方法に関し、詳しくは、高感度でカブリが低く、鮮鋭性に優れ、保存安定性が改良され、かつ形成画像の副吸収が低い熱現像感光材料及びその画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】熱現像処理法を用い写真画像を形成する熱現像感光材料（以降、単に感光材料ともいう）は、例えば米国特許第3,152,904号、同3,457,075号及びD. モーガン（Morgan）とB. シェリー（Shelly）による「熱によって処理される銀システム（Thermally Processed S

ilver Systems）」（イメージング・プロセス・アンド・マテリアルズ（Imaging Processes and Materials）Nebblett 第8版、スタージ（Sturge）、V. ウォールワース（Walworth）、A. シェップ（Shepp）編集、第2頁、1969年に開示されている。

【0003】このような熱現像感光材料は、還元可能な銀源（例えば、有機銀塩）、触媒活性量の光触媒（例えば、ハロゲン化銀）及び還元剤を、通常（有機）バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している。熱現像感光材料は常温で安定であるが、露光後高温（例えば、80℃以上）に加熱した場合に還元可能な銀源（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は、露光でハロゲン化銀に発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対象をなし、画像の形成がなされる。この反応過程は、外部から水等の処理液を供給することなしに進行する。

【0004】しかしながら、熱現像感光材料は高温でかつ短時間で熱現像処理がなされるため、熱現像時にさまざまな影響を受けやすく、また熱現像感光材料を長期間保存した際、その保存環境により性能変動をしばしば引き起こす。

【0005】従来から、各種の感光材料に、フィルター染料、ハレーション防止染料等を添加した層を塗設し画像の鮮鋭性改良、色調の調整等を行うことはよく知られている。熱現像感光材料において、中でも特にレーザー露光により画像を得る赤外感光性熱現像感光材料においては、光散乱を防止し画像の鮮鋭性を向上させる為にこれらの染料を添加することが重要なものとなっている。

【0006】この目的のために様々な赤外染料が知られており、例えば米国特許第4,508,811号、同第5,667,943号、同第4,508,811号、特開平10-36695号、特開平10-104779号、特開平10-158253号、特開平10-24654号、特公表9-509503号、特願平10-309493号等に記載されたスクアリウム染料が知られている。スクアリウム染料は、半導体レーザーの発振波長である波長の長い赤外領域の吸収を有する染料が容易に得られる事、又吸光度が高い事から、熱現像感光材料のハレーション防止染料として好適なものである。

【0007】しかしながら、これらの熱現像感光材料に用いられているハレーション防止染料は、その感光材料に含まれている各種添加剤と相互作用をもつ為、フィルム保存時に分解してしまう欠点を有する。また、不安定な赤外染料は、ハロゲン化銀乳剤中で分解を起こし、その分解物がハロゲン化銀粒子表面に吸着し、この結果、増感色素の吸着性を阻害したり、あるいは化学増感に影

響を及ぼすことが判明した。特に一部の染料においては、この傾向が強く、これらの分解により干渉縞を生じたり、色調の劣化、感度、カブリの変動等様々なフィルム性能の劣化の原因となり、新たな改良手段の開発が切望されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高感度でカブリが低く、画像の鮮鋭性が優れ、保存安定性が良好で、かつ形成画像の副吸収が低いレーザーイメージャー用及びイメージセッター出力フィルム用熱現像感光材料とその画像形成方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の上記課題は、以下の構成により達成された。

【0010】1. 支持体上に有機銀塩、バインダー、カルコゲン増感剤により化学増感が施された感光性ハロゲン化銀乳剤及び赤外染料を含有する感光層を有する熱現像感光材料において、該カルコゲン増感剤が前記一般式(1-1)または(1-2)で表される化合物であり、かつ該赤外染料が前記一般式(2)～(5)から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする熱現像感光材料。

【0011】2. 前記1項記載の熱現像感光材料を、600～900nmの赤外レーザーで露光して画像形成することを特徴とする画像形成方法。

【0012】3. 露光面と走査レーザー光のなす角度が、実質的に垂直になることがないレーザー走査露光機で露光することを特徴とする前記2項記載の画像形成方法。

【0013】4. 走査レーザー光が、縦マルチであるレーザー走査露光機で露光することを特徴とする前記2項記載の画像形成方法。

【0014】5. 前記1項記載の熱現像感光材料を、露光後80℃以上200℃以下の温度で加熱して現像することを特徴とする画像形成方法。

【0015】本発明者は、上記課題を鑑み鋭意検討を行った結果、特定の化学増感剤を用いることにより、赤外染料に起因する諸問題を解決できることを見出した。本発明の構成により、赤外染料の分解物による影響を低減し、特に安定でかつ可視領域に吸収を持たない染料を選択することにより、その効果が顕著に現れることを見出し、更には熱現像感光材料において、本発明に係る化学増感剤を用いることにより、化学増感後に、該化学増感剤の残基と有機酸が錯体を形成し、色調剤の効果を發揮するとともに、特に酸化剤が存在しなくとも、化学増感が速やかに進行するという特徴が判明し、本発明に至った次第である。

【0016】以下に、本発明の詳細について説明する。本発明の熱現像感光材料においては、感光性ハロゲン化銀乳剤が前記一般式(1-1)又は(1-2)で表され

るカルコゲン増感剤の少なくとも1種により化学増感が施され、かつ前記一般式(2)～(5)から選ばれる少なくとも1種の赤外染料を含有することが特徴である。

【0017】前記一般式(1-1)において、 Z_1 、 Z_2 及び Z_3 は、各々脂肪族基、芳香族基、複素環基、 $-OR_7$ 、 $-NR_8(R_9)$ 、 $-SR_{10}$ 、 $-SeR_{11}$ 、ハロゲン原子、水素原子を表す。 R_7 、 R_{10} 及び R_{11} は、各々脂肪族基、芳香族基、複素環基、水素原子またはカチオンを表し、 R_8 及び R_9 は、各々脂肪族基、芳香族基、複素環基または水素原子を表す。 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 及び R_{11} で表される脂肪族基は、直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基(例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 t -ブチル基、 n -ブチル基、 n -オクチル基、 n -デシル基、 n -ヘキサデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基、プロパルギル基、3-ペンチニル基、ベンジル基、フェネチル基)を表す。 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 及び R_{11} で表される芳香族基は、単環または縮環のアリール基(例えば、フェニル基、ペンタフルオロフェニル基、4-クロロフェニル基、3-スルホフェニル基、 α -ナフチル基、4-メチルフェニル基)を表す。 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 及び R_{11} で表される複素環基は、窒素原子、酸素原子または硫黄原子のうち少なくとも一つを含む3～10員環の飽和もしくは不飽和の複素環基(例えば、ピリジル基、チエニル基、フリル基、チアゾリル基、イミダゾリル基、ベンズイミダゾリル基)を表す。 R_7 、 R_{10} 及び R_{11} で表されるカチオンは、アルカリ金属原子またはアンモニウムを表し、 X で表されるハロゲン原子は、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。一般式(1-1)中、好ましくは Z_1 、 Z_2 または Z_3 が、脂肪族基、芳香族基または $-OR_7$ であり、 R_7 が脂肪族基または芳香族基である。また、 Z_1 と Z_2 、 Z_2 と Z_3 、 Z_3 と Z_1 とが、互いに環を形成してもよい。Chalcogenは、硫黄、セレン又はテルルを表す。

【0018】前記一般式(1-2)において、 Z_4 及び Z_5 は、各々アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、 t -ブチル基、アダマンチル基、 t -オクチル基)、アルケニル基(例えば、ビニル基、プロペニル基)、アラルキル基(例えば、ベンジル基、フェネチル基)、アリール基(例えば、フェニル基、ペンタフルオロフェニル基、4-クロロフェニル基、3-ニトロフェニル基、4-オクチルスルファモイルフェニル基、 α -ナフチル基)、複素環基(例えば、ピリジル基、チエニル基、フリル基、イミダゾリル基)、 $-NR_1(R_2)$ 、 $-OR_3$ または $-SR_4$ を表す。 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ同じでも異なってもよく、アルキル基、アラルキル基、アリール基または複素環基を表す。

アルキル基、アラルキル基、アリール基または複素環基としては、一般式(1-1)における Z_1 と同様な例が挙げられる。ただし、 R_1 及び R_2 は、水素原子またはアシル基(例えば、アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基、ヘptaフルオロブタノイル基、ジフルオロアセチル基、4-ニトロベンゾイル基、 α -ナフトイル基、4-トリフルオロメチルベンゾイル基)であってもよい。また、 Z_4 と Z_5 が環を形成してもよい。Chalcogenは、硫黄、セレン、テルルを表す。

【0019】一般式(1-1)または(1-2)で表されるカルコゲン増感剤は、酸化剤の存在に関わることなく、ハロゲン化銀粒子において、銀イオンと反応して増感核を形成し、化学増感することができる。

【0020】本発明のカルコゲン増感剤の使用量は、用いるカルコゲン増感剤の種類、ハロゲン化銀粒子、化学増感環境等により様ではないが、概ねハロゲン化銀及び有機銀の総量1モル当たり、 10^{-8} ～ 10^{-2} モルが好ましく、より好ましくは 10^{-6} ～ 10^{-3} モルである。本発明における化学増感環境としては、特に制限はないが、pHは4～10が好ましく、より好ましくは5～8である。温度としては、有機溶媒中にハロゲン化銀を含むハロゲン化銀乳剤においては、10～35℃が好ましく、より好ましくは17～27℃である。また、ゼラチン水溶液中の分散されたハロゲン化銀乳剤においては、

30～65℃が好ましく、より好ましくは40～55℃である。

【0021】本発明においては、本発明のカルコゲン増感剤を2種以上使用しても良く、また本発明のカルコゲン増感剤に加えて、公知の化学増感剤を用いても良い。例えば、本発明のカルコゲン増感剤におけるChalcogenが硫黄の場合には、公知の硫黄増感剤、セレン増感剤、テルル増感剤、還元増感剤または貴金属増感剤を組合わせたり、本発明のカルコゲン増感剤におけるChalcogenがセレンの場合には、公知の硫黄増感剤、セレン増感剤、テルル増感剤、還元増感剤または貴金属増感剤を組合わせたり、また本発明のカルコゲン増感剤におけるChalcogenがテルルの場合には、公知の硫黄増感剤、セレン増感剤、テルル増感剤、還元増感剤または貴金属増感剤を組合わせて用いることが好ましい。

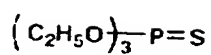
【0022】一般式(1-1)及び(1-2)で表される化合物は、当業者に周知の通常の方法にて合成することができる。

【0023】以下に、一般式(1-1)及び(1-2)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

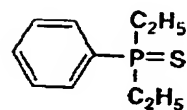
【0024】

【化7】

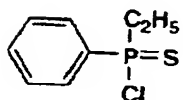
1-1



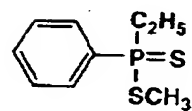
1-2



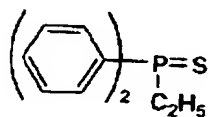
1-3



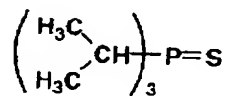
1-4



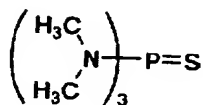
1-5



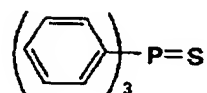
1-6



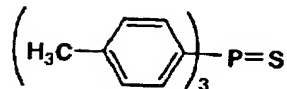
1-7



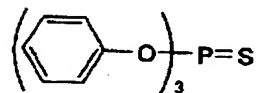
1-8



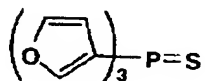
1-9



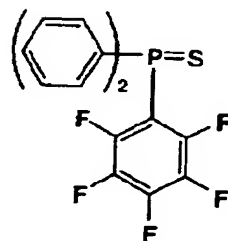
1-10



1-11



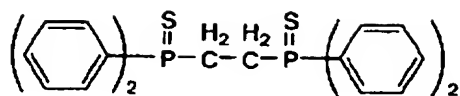
1-12



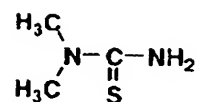
【0025】

【化8】

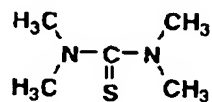
1-13



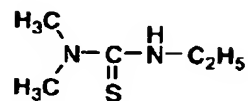
1-14



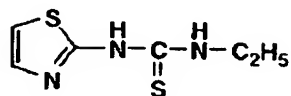
1-15



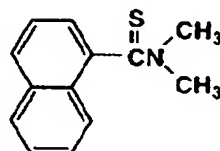
1-16



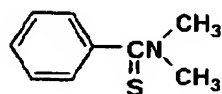
1-17



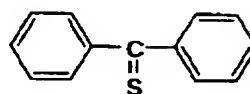
1-18



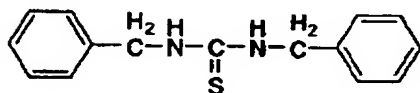
1-19



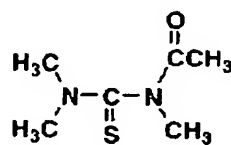
1-20



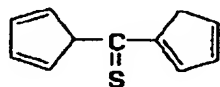
1-21



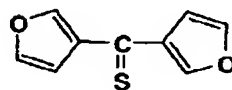
1-22



1-23



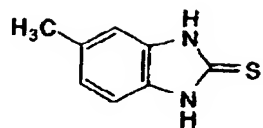
1-24



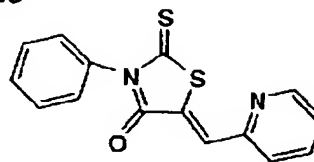
【0026】

【化9】

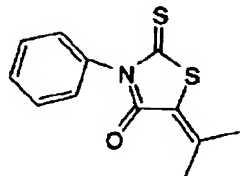
1-25



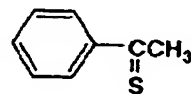
1-26



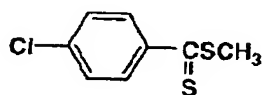
1-27



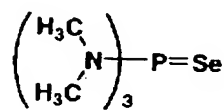
1-28



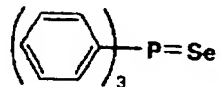
1-29



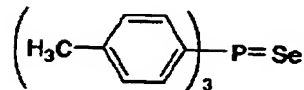
1-30



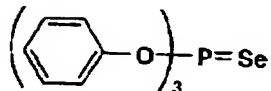
1-31



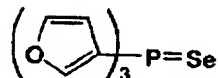
1-32



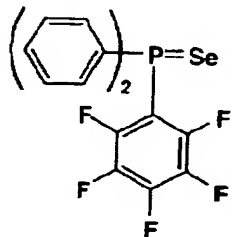
1-33



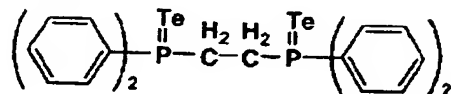
1-34



1-35



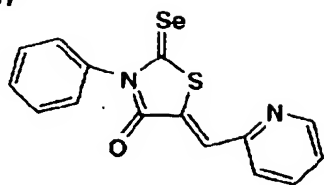
1-36



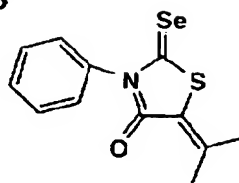
【0027】

【化10】

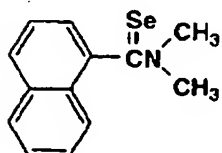
1-37



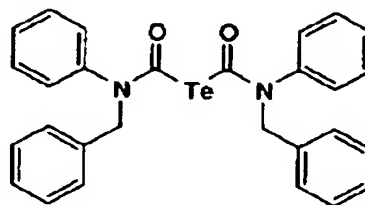
1-38



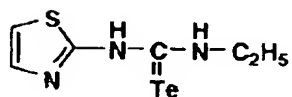
1-39



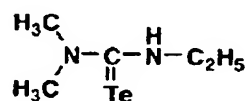
1-40



1-41



1-42



【0028】次いで、一般式(2)で表される赤外染料について説明する。前記一般式(2)において、 R_{21} 、 R_{22} は各々1価の置換基を表す。1価の置換基としては、特に制限はないが、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、n-ブチル基、メトキシエチル基、メトキシエトキシエチル基、2-エチルヘキシル基、2-ヘキシルデシル基、ベンジル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、4-クロロフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基等)であることが好ま

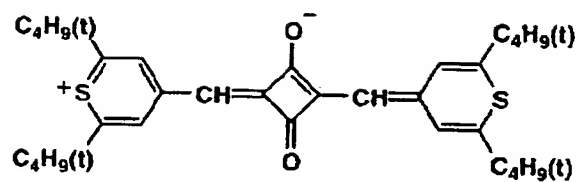
しく、アルキル基であることがより好ましく、n-ブチル基であることが特に好ましい。 R_{21} 、 R_{22} は、共同して環を形成してもよい。 m 、 n は各々0~4の整数を表し、2以下であることが好ましい。

【0029】以下に本発明に係る染料を例示するが、本発明はこれらの染料に限定されるものではない。

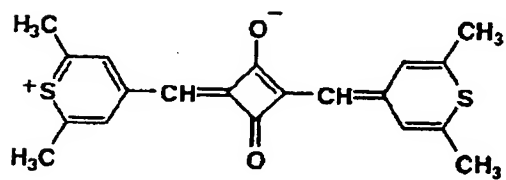
【0030】

【化11】

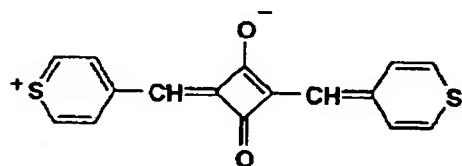
2-1



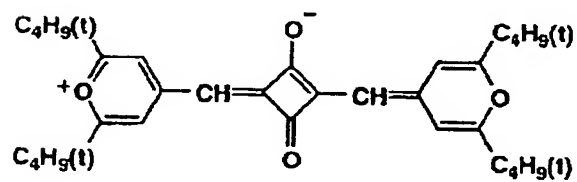
2-2



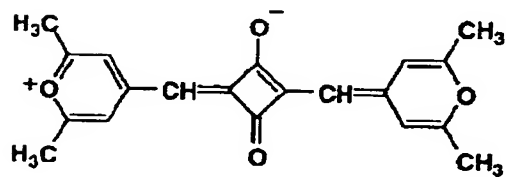
2-3



2-4



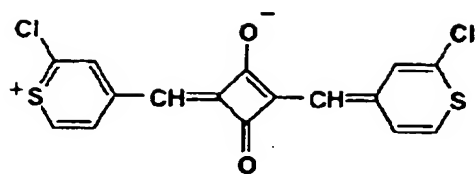
2-5



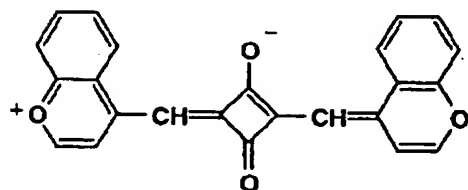
【0031】

【化12】

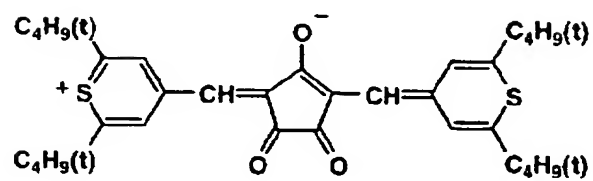
2-6



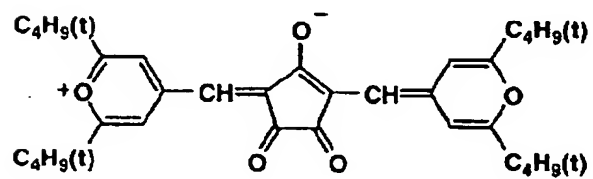
2-7



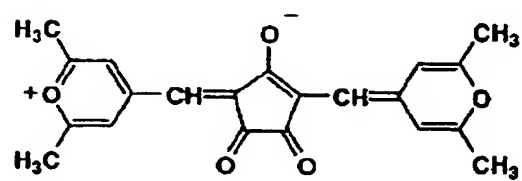
2-8



2-9



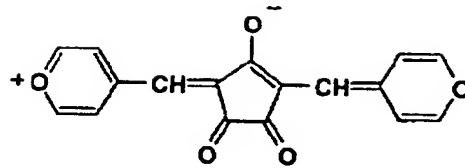
2-10



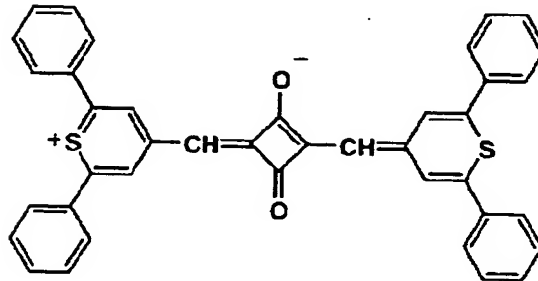
【0032】

【化13】

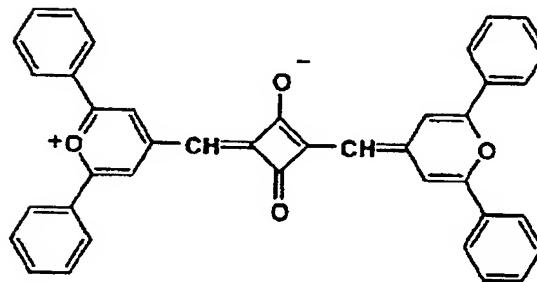
2-11



2-12



2-13



【0033】これら一般式(2)で表されるスクアリリウム染料については、特願平10-309493号に記載されている方法により合成することができる。

【0034】一般式(2)で表される染料は、少なくとも熱現像感光材料を構成する感光層に添加することが本発明の特徴であり、熱現像感光層中へ添加する場合には、溶剤に溶解し、溶液として添加するのが一般的であるが、いわゆる固体分散法により、固体染料を微粒子状に分散し添加することも好ましい形態の一つである。また、一般式(2)で表される染料は、感光層中に添加した際に、最も効果的に光散乱を抑制することができ、とりわけ、780～830nmの近赤外領域に分光極大波長を有するように分光増感された感光層に添加したとき、大きな鮮鋭性の改良効果を発揮することができ、特に好ましい。

【0035】本発明でいう固体分散状の染料とは、染料が固体微粒子状に分散された状態を指し、通常は、染料粒子の平均体積を同体積の球に換算したときの球の半径(以下、換算半径とも言う)として、1000μm以下の染料を言い、光散乱が少ない点からは、換算半径が2

00μm以下であることが好ましく、換算半径が100μm以下であることが最も好ましい。

【0036】固体分散状染料の作製に用いる分散機としては、例えば、高速攪拌型のインペラー型の分散機、コロイドミル、ローラーミル等、またボールミル、振動ボールミル、アトライタミル、遊星ボールミル、サンドミルなど媒体メディアを装置内で運動させてその衝突(crush)及びせん断力の両方により微粒化するもの、また、カッターミル、ハンマーミル、ジェットミル等の乾式型分散機、超音波分散機、高圧ホモジナイザ等が挙げられる。

【0037】また、その他の形態としては、一般式(2)で表される染料を分子分散状で添加することができる。本発明で言う分子分散状の染料とは、固体状でなく、実質的に分子単位で独立に存在している染料を指し、溶液状や分子単位でバインダー、ラテックス等の分散媒に分散された状態を例として挙げることができる。

【0038】更に、一般式(2)で表される染料を溶液状で用いる場合、溶媒は高沸点溶媒であることが好ましい。高沸点溶媒は、沸点が100℃以上の溶媒であり、

好ましくは沸点が120℃以上の溶媒であり、最も好ましくは沸点が140℃以上の溶媒である。分散媒には特に制限はないが、水やゼラチン、ポリビニルピロリドン等のポリマー、それらの混合物等を挙げることができる。

【0039】一般式(2)で表される染料を、レーザー光を用いて露光する熱現像感光材料に適用すると、鮮鋭性が高く特に好ましい。

【0040】本発明の熱現像感光材料では、一般式(2)で表される赤外染料を少なくとも感光層に添加することが特徴の一つであるが、加えて支持体の何れの面側にも同時に存在させることが可能であり、例えば、支持体を挟んで感光層とは反対側の面に染料を有することも、本発明における好ましい形態の一つであるが、特に、支持体を挟んで両面に一般式(2)で表される染料を含有することが好ましく、この結果、より高い鮮鋭性を得ることができる。

【0041】次に、一般式(3)で表される染料について説明する。一般式(3)において、 $R^1 \sim R^8$ は、それ

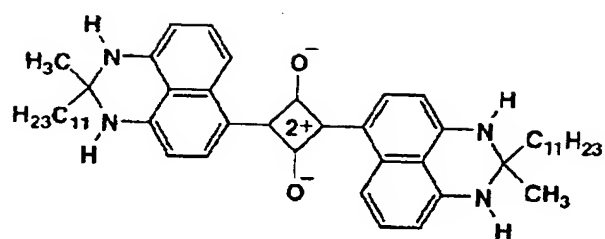
ぞれ独立に水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数14以上のアリール基又はアラルキル基を表す。また、同時に R^1 と R^5 、 R^2 と R^6 、 R^3 と R^7 及び R^4 と R^8 は、同じであっても良い。また、 R^1 と R^2 及び/または R^3 と R^4 及び/または R^5 と R^6 及び/または R^7 と R^8 、あるいは R^2 と R^3 及び/または R^6 と R^7 とが結合して、5～7員環を形成しても良い。特に好ましくは、 R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^8 が水素原子で、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 が各々炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数14以上のアリール基又はアラルキル基で、 R^2 と R^3 、 R^6 と R^7 が結合して5～7員環を形成していることが好ましい。

【0042】以下に一般式(3)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

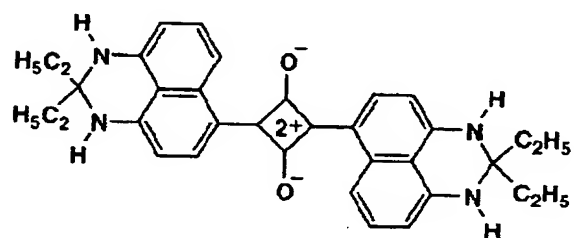
【0043】

【化14】

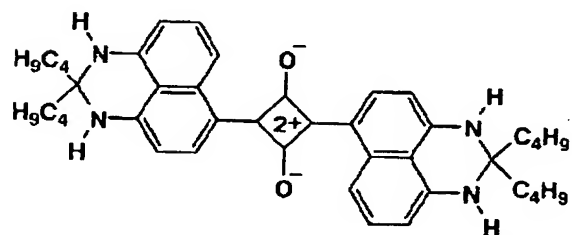
3-1



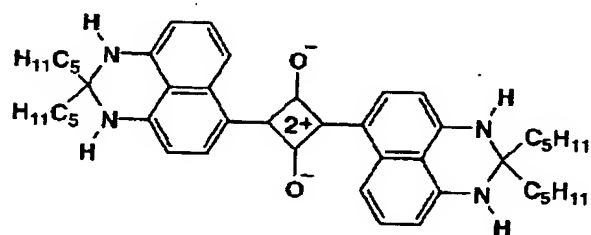
3-2



3-3

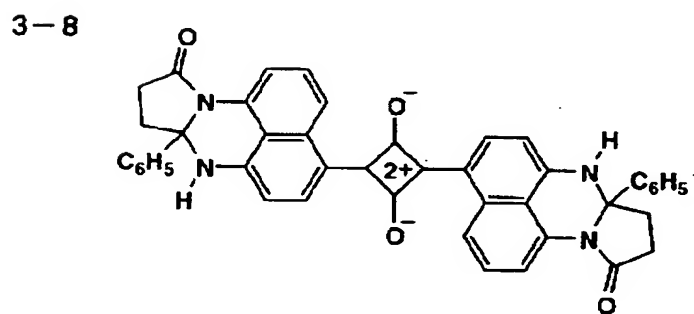
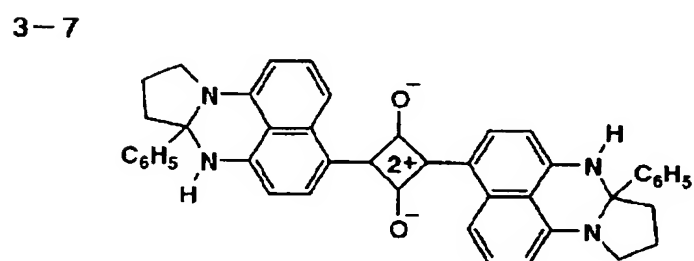
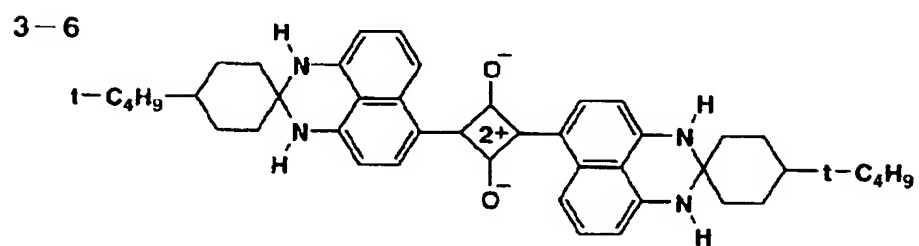
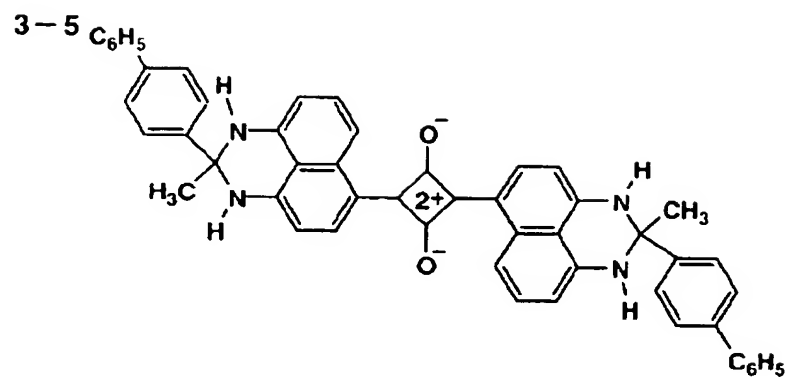


3-4



【0044】

【化15】



【0045】

【化16】

【0047】一般式(4)でいう脂肪族基とは、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基または置換アラルキル基を意味する。本発明では、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル

【0050】上述した各基が有してもよい置換基には、特に制限はない。例えば、カルボキシル基（塩になって

いてもよい)、スルホ基(塩になってもよい)、炭素数1~20のスルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、ブタンスルホンアミド、n-オクタンスルホンアミド)、炭素数0~20のスルファモイル基(例えば、無置換のスルファモイル、メチルスルファモイル、フェニルスルファモイル、ブチルスルファモイル)、炭素数2~20のスルホニルカルバモイル基(例えば、メタンスルホニルカルバモイル、プロパンスルホニルカルバモイル、ベンゼンスルホニルカルバモイル)、炭素数1~20のアシルスルファモイル基(例えば、アセチルスルファモイル、プロピオニルスルファモイル、ベンゾイルスルファモイル)、炭素数1~20の鎖状または環状のアルキル基(例えば、メチル、エチル、シクロヘキシル、トリフルオロメチル、2-ヒドロキシエチル、4-カルボキシブチル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、ベンジル、4-カルボキシベンジル、3-ジエチルアミノエチル)、炭素数2~20のアルケニル基(例えば、ビニル、アリル)、炭素数1~20のアルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ)、ハロゲン原子(例えば、F、Cl、Br)、炭素数0~20のアミノ基(例えば、無置換のアミノ基、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、カルボキシエチルアミノ)、炭素数2~20のアルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル)、炭素数1~20のアミド基(例えば、アセトアミド、ベンズアミド、4-クロロベンズアミド)、炭素数1~20のカルバモイル基(例えば、無置換のカルバモイル、メチルカルバモイル、フェニルカルバモイル、ベンゾイミダゾール-2-オンカルバモイル)、炭素数6~20のアリール基(例えば、フェニル、ナフチル、4-カルボキシフェニル、4-メタンスルホンアミドフェニル、3-ベンゾイルアミノフェニル)、炭素数6~20のアリールオキシ基(例えば、フェノキシ、3-メチルフェノキシ、ナフトキシ)、炭素数1~20のアルキルチオ基(例えば、メチルチオ、オクチルチオ)、炭素数6~20のアリールチオ基(例えば、フェニルチオ、ナフトルチオ)、炭素数1~20のアシル基(例えば、アセチル、ベンゾイル、4-クロロベンゾイル)、炭素数1~20のスルホニル基(例えば、メタンスルホニル、ベンゼンスルホニル)、炭素数1~20のウレイド基(例えば、メチルウレイド、フェニルウレイド)、炭素数2~20のアルコキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ、ヘキシルオキシカルボニルアミノ)、シアノ基、水酸基、ニトロ基、複素環基(複素環として、例えば、5-エトキシカルボニルベンゾオキサゾール環、ピリジン環、スルホラン環、フラン環、ピロール環、ピロリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、ピリミジン環、フタルイミド環、テトラクロロフタルイミド環、ベンゾイソキノリンジオン環)などを挙げることができる。

【0051】一般式(4)において、 R^2 は水素原子、脂肪族基または芳香族基である。脂肪族基と芳香族基の定義は前述した通りである。 R^2 は、水素原子または脂肪族基であることが好ましく、水素原子またはアルキル基であることがより好ましく、水素原子または炭素数1~15のアルキル基であることが更に好ましく、水素原子であることが最も好ましい。

【0052】一般式(4)において、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、 $-NR^6R^7$ 、 $-OR^6$ または $-SR^7$ である。 R^6 および R^7 は、それぞれ独立に水素原子、脂肪族基または芳香族基である。脂肪族基と芳香族基の定義は、前述した通りである。 R^3 および R^4 は、水素原子または脂肪族基であることが好ましく、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アラルキル基または置換アラルキル基であることがより好ましく、水素原子、アルキル基またはアラルキル基であることがさらに好ましく、水素原子であることが最も好ましい。

【0053】一般式(4)において、 R^5 は脂肪族基である。脂肪族基の定義は、前述した通りである。 R^5 は、置換アルキル基であることが好ましい。合成が容易との観点では、 R^5 は、 $-CHR^1R^2$ と同じ定義を有する置換アルキル基であることが特に好ましい。

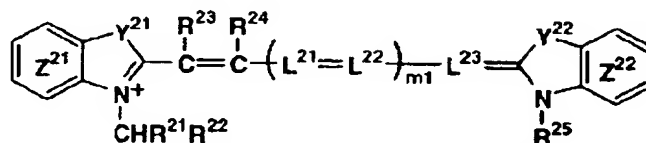
【0054】一般式(4)において、 L^1 、 L^2 および L^3 は、それぞれ独立に置換されていてもよいメチンである。メチンの置換基の例には、ハロゲン原子、脂肪族基および芳香族基が含まれる。脂肪族基と芳香族基の定義は、前述した通りである。メチンの置換基が結合して不飽和脂肪族環または不飽和複素環を形成してもよい。不飽和複素環よりも、不飽和脂肪族環の方が好ましい。形成する環は、6員環または7員環であることが好ましく、シクロヘプテン環またはシクロヘキセン環であることがさらに好ましい。メチンは、無置換であるか、あるいはシクロヘプテン環またはシクロヘキセン環を形成することが特に好ましい。

【0055】一般式(4)において、 Z^1 および Z^2 は、それぞれ独立に5員または6員の含窒素複素環を形成する原子団である。含窒素複素環の例には、オキサゾール環、チアゾール環、セレナゾール環、ピロリン環、イミダゾール環およびピリジン環などが含まれ、6員環よりも5員環の方が好ましい。含窒素複素環には、芳香族環(ベンゼン環、ナフタレン環)が縮合していてもよい。含窒素複素環およびその縮合環は置換基を有していてもよい。置換基は前で定義したとおりである。一般式(4)において、 m は、0、1、2または3である。

【0056】一般式(4)で表されるシアニン染料は、アニオンと塩を形成して用いることが好ましい。一般式(4)で表されるシアニン染料が置換基として、カルボキシルやスルホのようなアニオン性基を有する場合は、染料が分子内塩を形成することができる。それ以外の場

合は、シアニン染料は、分子外のアニオンと塩を形成することが好ましい。アニオンは一価または二価であることが好ましく、一価であることがさらに好ましい。アニオンの例には、ハロゲンイオン (Cl^- 、 Br^- 、 I^-)、p-トルエンスルホン酸イオン、エチル硫酸イ

一般式(4a)



【0058】一般式(4a)において、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 L^{21} 、 L^{22} 、 L^{23} および m_1 はそれぞれ一般式(4)における R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 L^1 、 L^2 、 L^3 および m とそれぞれ同じ定義を有する。

【0059】また一般式(4a)において、 Y^{21} および Y^{22} は、それぞれ独立に、 $-\text{CR}^{26}\text{R}^{27}$ 、 $-\text{NR}^{26}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{Se}-$ である。 R^{26} および R^{27} はそれぞれ独立に水素原子または脂肪族基であり、互いに結合して環を形成していてもよい。脂肪族基はアルキル基または置換アルキル基であることが特に好ましい。

【0060】一般式(4a)において、ベンゼン環 Z^{21} および Z^{22} には、他のベンゼン環が縮合していてもよ

い。ベンゼン環 Z^{21} 、 Z^{22} およびそれらの縮合環は置換基を有していてもよい。置換基は、前で定義したとおりである。

【0057】

【化17】

い。ベンゼン環 Z^{21} 、 Z^{22} およびそれらの縮合環は置換基を有していてもよい。置換基は、前で定義したとおりである。

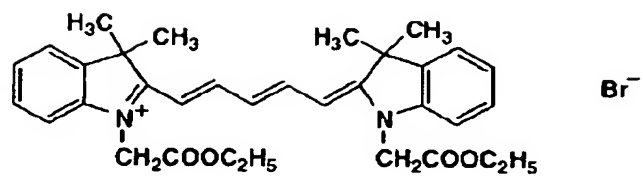
【0061】一般式(4a)において、 m_1 は、0、1、2または3である。一般式(4a)で表されるシアニン染料は、アニオンと塩を形成して用いることが好ましい。塩の形成については、一般式(4)で説明したとおりである。

【0062】以下に染料の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

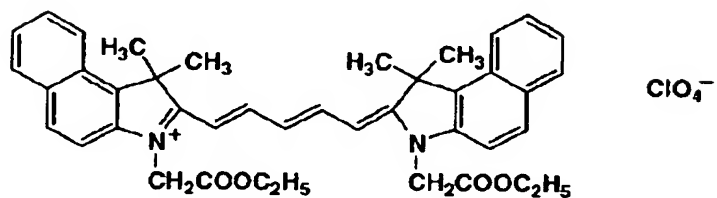
【0063】

【化18】

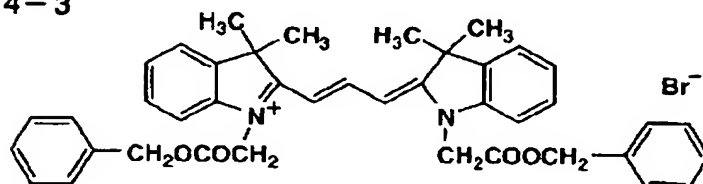
4-1



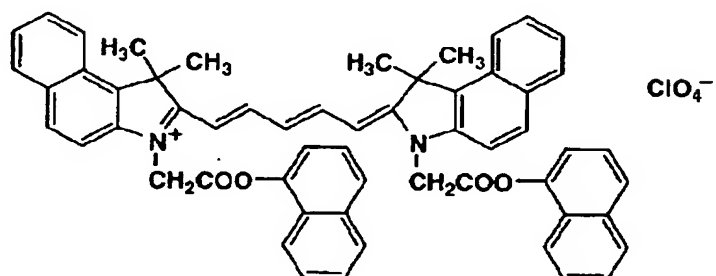
4-2



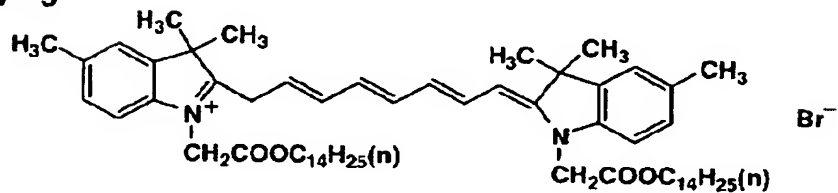
4-3



4-4



4-5



【0064】

【化19】

4-6



4-7



4-8



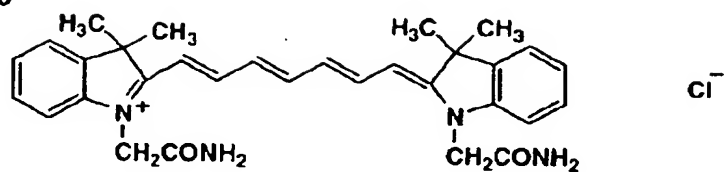
4-9



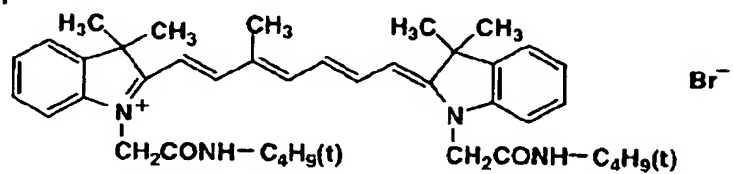
【0065】

【化20】

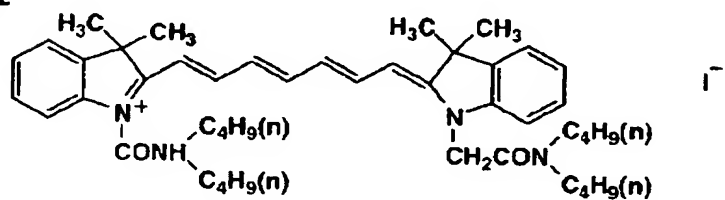
4-10



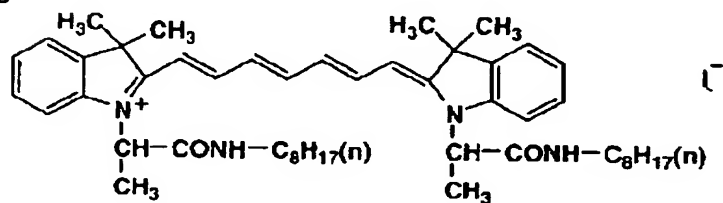
4-11



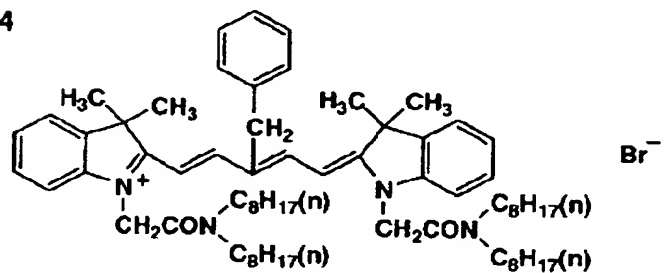
4-12



4-13

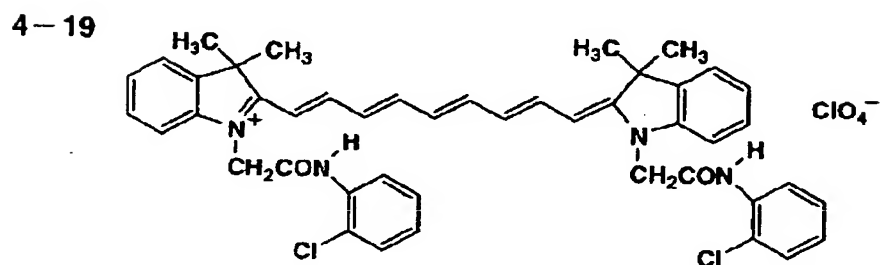
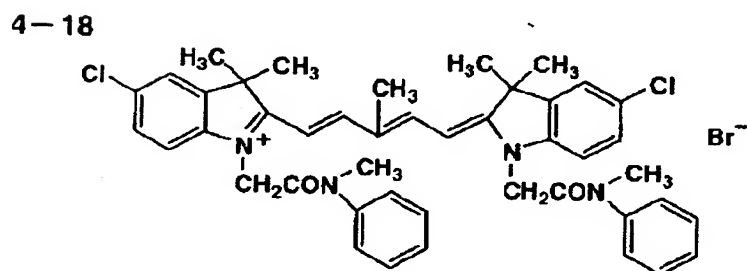
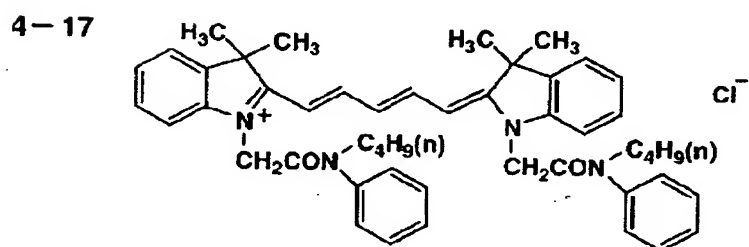
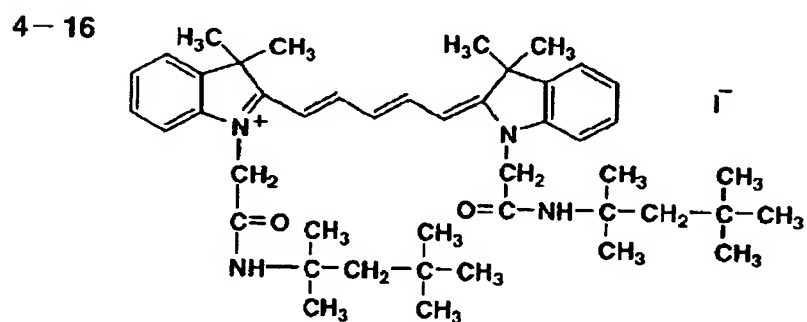
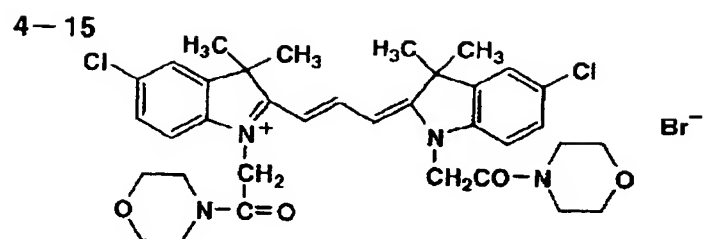


4-14



【0066】

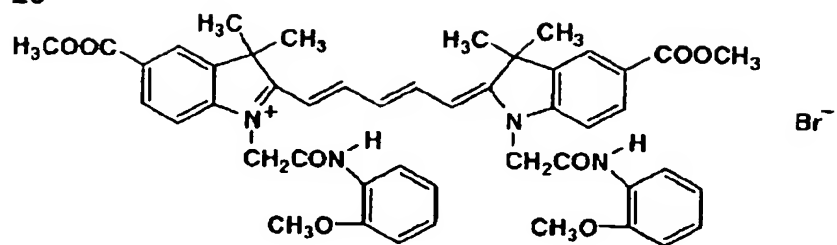
【化21】



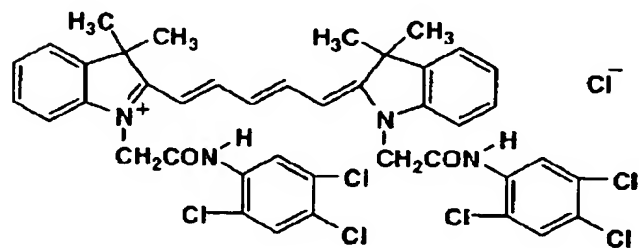
【0067】

【化22】

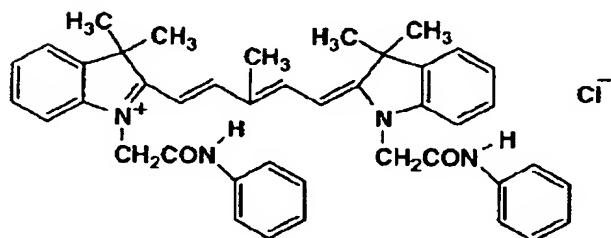
4-20



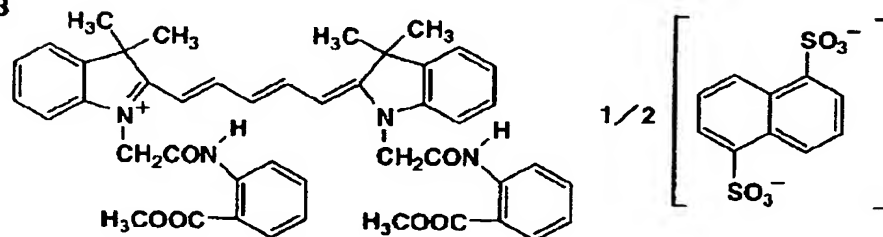
4-21



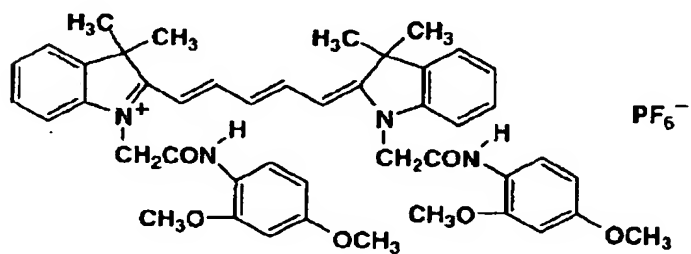
4-22



4-23



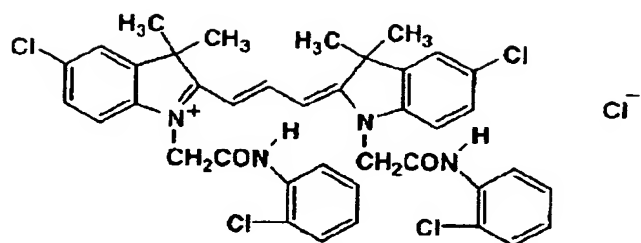
4-24



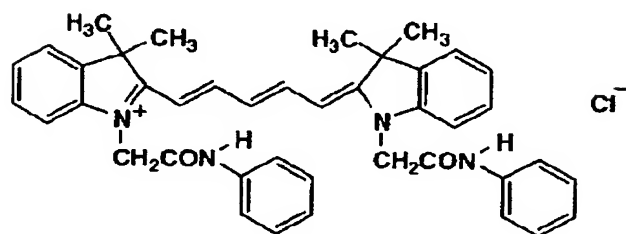
【0068】

【化23】

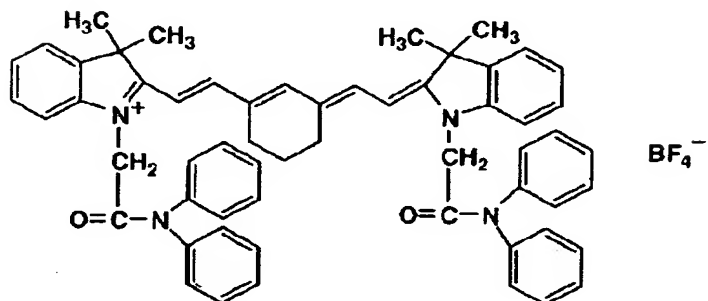
4-25



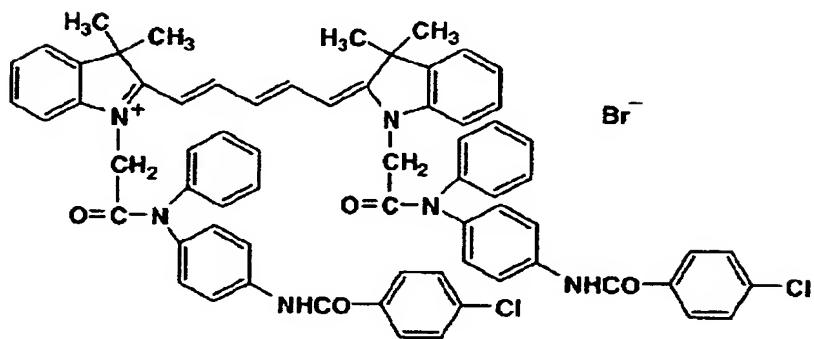
4-26



4-27

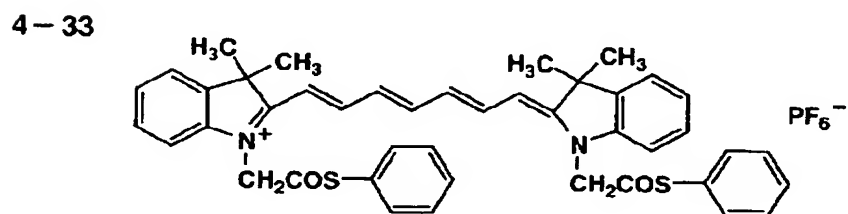
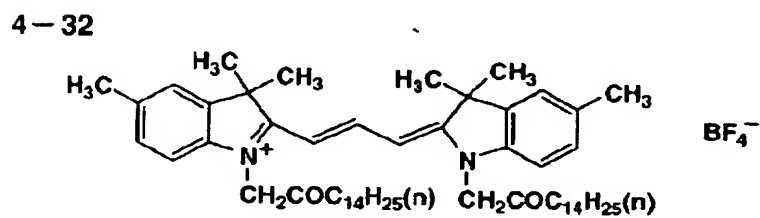
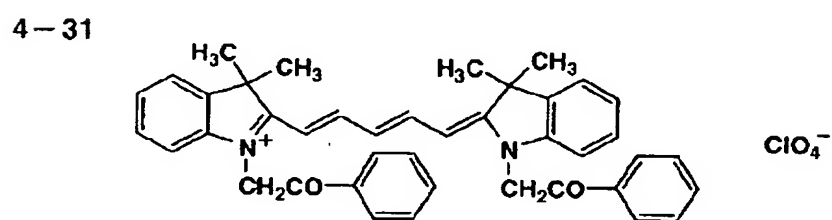
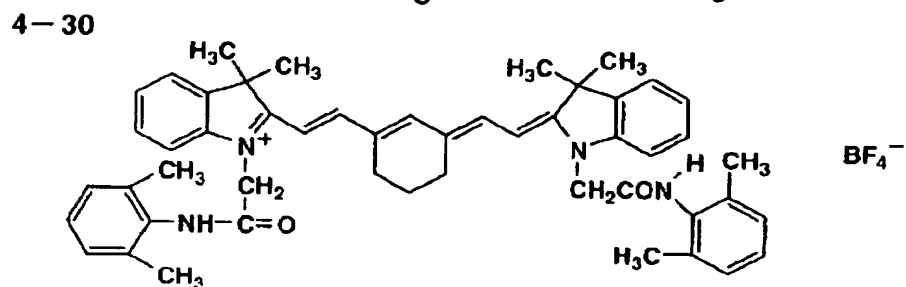
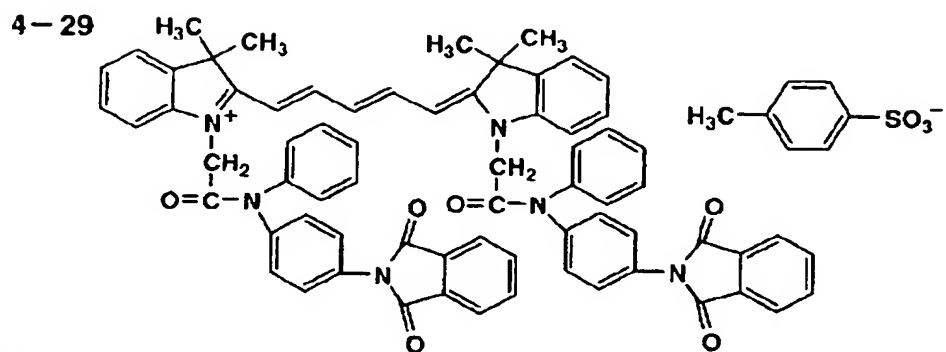


4-28



【0069】

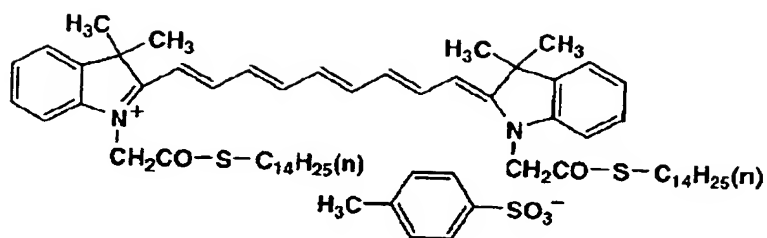
【化24】



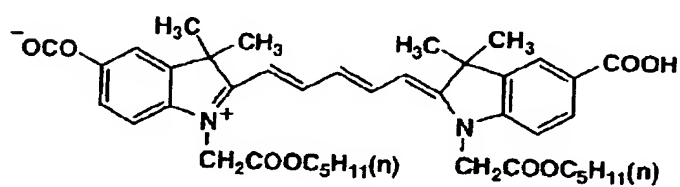
【0070】

【化25】

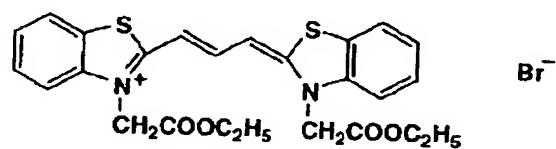
4-34



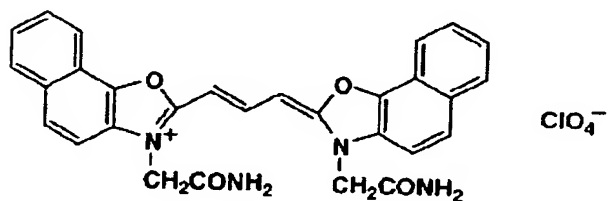
4-35



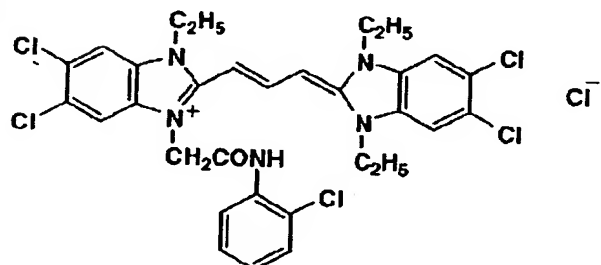
4-36



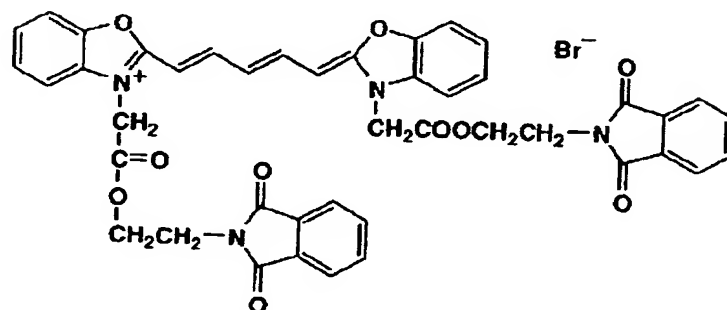
4-37



4-38



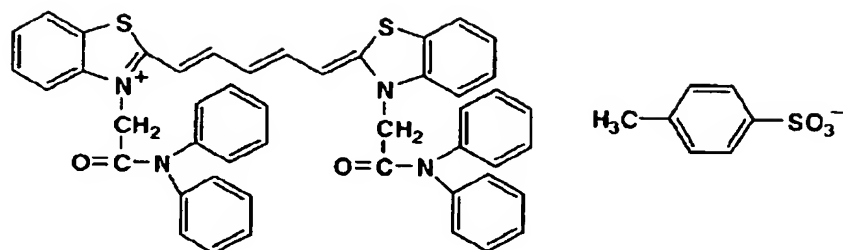
4-39



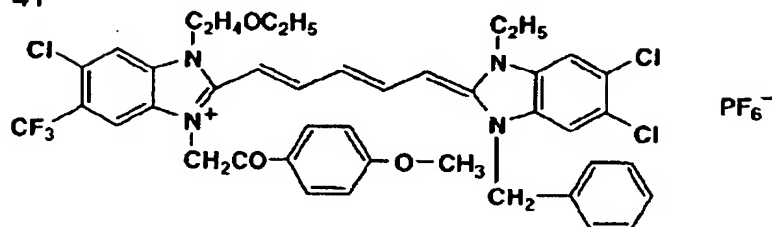
【0071】

【化26】

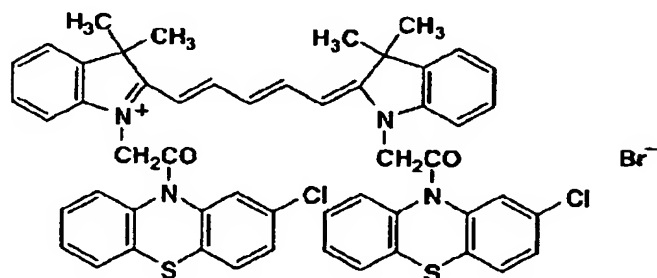
4-40



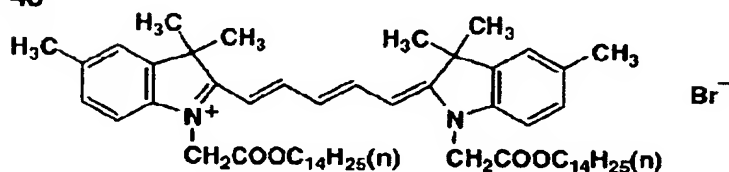
4-41



4-42



4-43



【0072】上記染料や他のシアニン染料は、特開昭62-123454号、特開平7-333784号などに記載の方法を参照して合成することができる。

【0073】〔合成例1：シアニン染料（4-1）の合成〕ブromo酢酸エチル33.4g、2,3,3-トリメチルインドレン15.9gおよびエタノール30mlの混合液を5時間加熱還流した。反応終了後、アセトン50mlおよび酢酸エチル500mlを加え、析出した四級塩を濾別した。四級塩の収量は、25.4g、融点は250℃以上であった。

【0074】四級塩16.3g、テトラメトキシプロパン4.9g、N-メチルピロリドン75g、酢酸2.85gおよび無水酢酸19.0gの混合溶液を50℃で3時間加熱した。反応終了後、水50mlを加え、析出した結晶を濾別した後、メタノール/イソプロパノール/酢酸エチルで再結晶を行なった。収量は13.1g、融

点は250℃以上、 λ_{max} は637.5nm、 ϵ （分子吸光係数）は 2.16×10^5 （メタノール）であった。

【0075】次に、一般式（5）で表される染料について説明する。一般式（5）において、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、各々独立に水素原子；ヒドロキシ基；塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等のハロゲン原子；シアノ基；メトキシ基、2-エトキシエトキシ基、ベンジルオキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基、3-ピリジロキシ基、1-ナフトキシ基、3-フェニルオキシ基等のアリールオキシ基；アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基、フェニルアセトキシ基等のアシルオキシ基；フェノキシカルボニル基、m-メトキシフェノキシカルボニル基等のアリールオキシカルボニル基；メトキシカルボニル基、プロキシカルボニル基、2-シアノエトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；メタ

ンスルホニル基、シクロヘキサンスルホニル基、 β -トルエンスルホニル基、6-キノリンスルホニル基、2-ナフタレンスルホニル基等のスルホニル基；N-フェニルカルバモイル基、N、N-ジメチルカルバモイル基、N-フェニル-N-エチルカルバモイル基、N-イソプロピルカルバモイル基等のカルバモイル基；ベンゾイル基、フェニルアセチル基、アセチル基等のアシル基； β -トルエンスルホンアミド基、ベンズアミド基、アセトアミド基等のアシルアミド基；ジエチルアミノ基、エチルベンジルアミノ基、イソプロピルアミノ基等のアルキルアミノ基；アニリノ基、ジフェニルアミノ基、N-エチルアニリノ基等のアリールアミノ基である。

【0076】 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、置換又は非置換のアルキル、アリール若しくはヘタリール基（例えば、シクロペンチル基、t-ブチル基、2-エトキシエチル基、n-ヘキシル基、ベンジル基、3-クロロフェニル基、2-イミダゾリル基、2-ナフチル基、4-ピリジル基、メチル基、エチル基、フェニル基、m-トリル基等）であっても良く、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 が互いに結合し、又は R_5 、 R_6 、 R_7 若しくは R_8 と結合して、5～7員の置換又は非置換の脂肪環又は複素環（例えば、ベンゼン、ナフタレン、インドール、イミダゾリン、テトラヒドロキノン等）を形成しても良い。

【0077】 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 は、各々独立に水素原子；置換又は非置換の炭素原子数1～6のアルキル基若しくはジクロアルキル基；炭素原子数5～10のアリール基又はヘタリール基（例えば、シクロペンチル基、t-ブチル基、2-エトキシエチル基、n-ヘキシル

基、ベンジル基、3-クロロフェニル基、2-イミダゾリル基、2-ナフチル基、4-ピリジル基、メチルエチル基、フェニル基、m-トリル基等）である。また、 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 は、互いに結合して置換若しくは非置換の5～7員の窒素含有複素環（例えば、モルホリン、ピロリジン、ピペリジン等）を形成しても良い。尚、一般式（5）中のn及びmは各々独立に1～4の整数である。

【0078】一般式（5）において、 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 が各々エチル基であるもの、 R_5 及び R_6 が互いに結合して5～7員の窒素含有複素環を形成するもの、 R_7 及び R_8 が互いに結合して5～7員の窒素含有複素環を形成するもの、 R_1 及び R_2 がベンゼン環を形成するもの、 R_1 及び R_2 が結合してインドール環を形成するもの、又は R_4 及び R_7 が結合してインドリウム環を形成するものであることが好ましい。

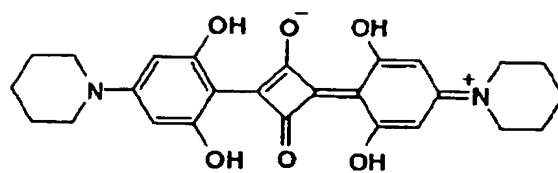
【0079】上記のスクアリリウム染料は、「染料及び顔料（Dyes & Pigments）」1988年9月号85～107頁に記載されている方法によって容易に合成することができる。上記染料を赤外線吸収染料として熱現像感光材料中に含有させる濃度は、適宜決定すれば良いが、通常0.05～0.5 g/m²である。

【0080】一般式（5）の好ましいスクアリリウム染料の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

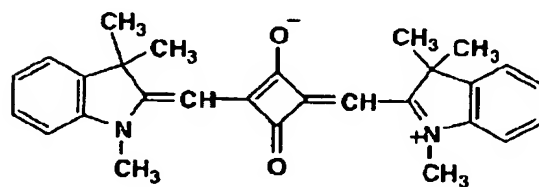
【0081】

【化27】

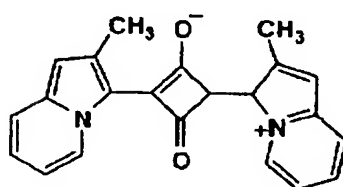
5-1



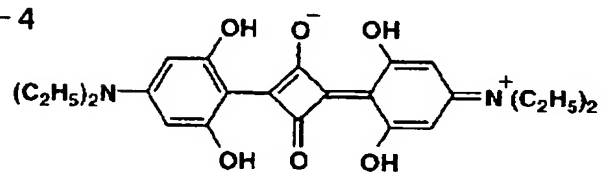
5-2



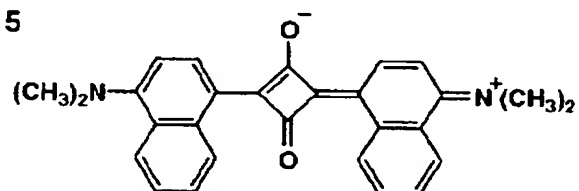
5-3



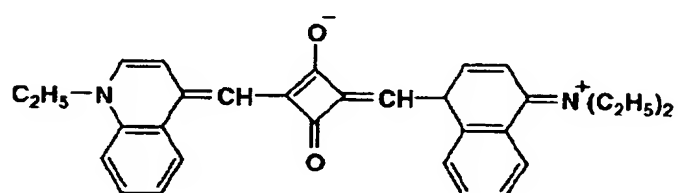
5-4



5-5



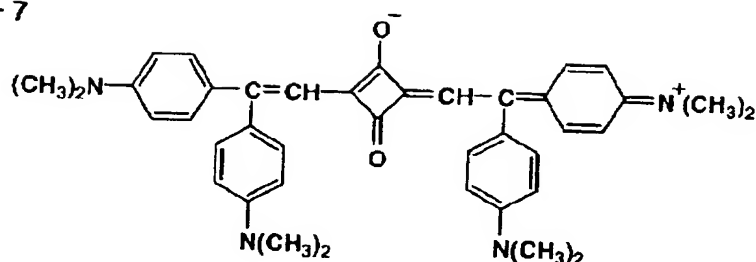
5-6



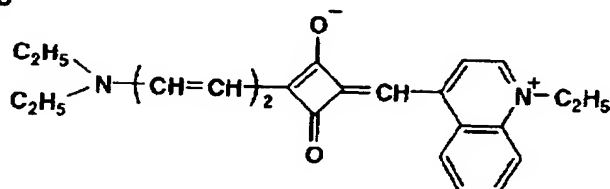
【0082】

【化28】

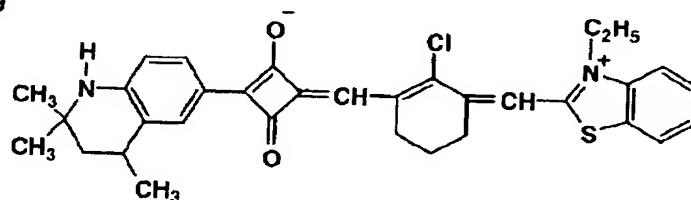
5-7



5-8



5-9



【0083】次に、本発明の熱現像感光材料について説明する。本発明の熱現像感光材料は、少なくとも非感光性の有機銀塩、バインダー、感光性ハロゲン化銀粒子を含有している。

【0084】本発明に係る有機銀塩とは、還元可能な銀源であり、還元可能な銀イオン源を含有する有機酸及びヘテロ有機酸の銀塩、特に長鎖（10～30、好ましくは15～25の炭素原子数）の脂肪酸カルボン酸及び含窒素複素環を有する複素環式カルボン酸等が好ましく用いられる。また、配位子が、4.0～10.0の銀イオンに対する総安定定数を有する有機または無機の銀塩錯体も有用である。

【0085】本発明において好ましく用いられる有機酸銀塩の例としては、Research Disclosure（以降、単にRDともいう）No. 17029及び同No. 29963に記載されており、次のものが挙げられる。脂肪酸の銀塩（例えば、没食子酸、シュウ酸、ベヘン酸、アラキジン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の銀塩）；銀のカルボキシアルキルチオ尿素塩（例えば、1-（3-カルボキシプロピル）チオ尿素、1-（3-カルボキシプロピル）-3,3-ジメチルチオ尿素等）；アルデヒドとヒドロキシ置換芳香族カルボン酸との重合反応生成物の銀錯体（例えば、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド等）とヒドロキシ置換芳香族カルボン酸類（例えば、サリチル酸、安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、5,5-チオジサリチル酸等）との重

合反応生成物の銀錯体等）；チオン類の銀塩または錯体（例えば、3-（2-カルボキシエチル）-4-ヒドロキシメチル-4-チアゾリン-2-チオン、及び3-カルボキシメチル-4-チアゾリン-2-チオン）、イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1,2,4-チアゾール及び1H-テトラゾール、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-トリアゾール及びベンゾトリアゾールから選択される窒素酸と銀との錯体また塩；サッカリン、5-クロロサリチルアルドキシム等の銀塩；及びメルカプタン誘導体の銀塩。上記の有機銀塩の中でも、脂肪酸の銀塩が好ましく用いられ、更に好ましく用いられるのは、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀及び／又はステアリン酸銀である。有機銀塩の好ましい塗布銀量として2.0 g/m²以下で含有せしめる。更に好ましくは1.7 g/m²以下である。

【0086】有機銀塩化合物は、水溶性銀化合物と銀と錯形成する化合物を混合することにより得られるが、正混合法、逆混合法、同時混合法、特開平9-127643号に記載されている様なコントロールダブルジェット法等が好ましく用いられる。例えば、有機酸にアルカリ金属塩（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）を加えて有機酸アルカリ金属塩ソーパ（例えば、ベヘン酸ナトリウム、アラキジン酸ナトリウムなど）を作製した後に、コントロールダブルジェットにより、前記ソーパと硝酸銀などを添加して有機銀塩の結晶を作製する。その際にハロゲン化銀粒子を混在させてもよい。

【0087】本発明における有機銀塩は、平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下であり、かつ単分散であることが好ましい。有機銀塩の平均粒径とは、有機銀塩の粒子が例えば球状、棒状或いは平板状の粒子の場合には、有機銀塩粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。平均粒径は好ましくは、 $0.04\mu\text{m}\sim 1.5\mu\text{m}$ 、特に $0.04\mu\text{m}\sim 1.0\mu\text{m}$ が好ましい。また本発明でいう単分散度とは、後述するハロゲン化銀粒子の場合と同義であり、好ましくは単分散度が $1\sim 30$ である。

【0088】本発明の熱現像感光材料に使用されるハロゲン化銀粒子は、シングルジェットもしくはダブルジェット法などの写真技術の分野で公知の任意の方法により、例えばアンモニア法乳剤、中性法、酸性法等のいずれかの方法でも調製できる。この様に予め調製し、次いで本発明の他の成分と混合して本発明に用いる組成物中に導入することが出来る。この場合に感光性ハロゲン化銀粒子と有機銀塩の接触を充分に行わせるため、例えば、感光性ハロゲン化銀粒子を調製するときの保護ポリマーとして、米国特許第3,706,564号、同第3,706,565号、同第3,713,833号、同第3,748,143号、英国特許第1,362,970号に記載されたポリビニルアセタール類などのゼラチン以外のポリマーを用いる手段や、英国特許第1,354,186号に記載されているような感光性ハロゲン化銀乳剤のゼラチンを酵素分解する手段、又は米国特許第4,076,539号に記載されているように感光性ハロゲン化銀粒子を界面活性剤の存在下で調製することによって保護ポリマーの使用を省略する手段等を適用することが出来る。

【0089】本発明に係る感光性ハロゲン化銀粒子（以降、単にハロゲン化銀粒子ともいう）は、光センサーとして機能するものである。画像形成後の白濁を低く抑えるため、或いは良好な画質を得るためには、平均粒子サイズは小さい方が好ましく、平均粒子サイズが $0.10\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.01\sim 0.10\mu\text{m}$ 、特に $0.02\sim 0.08\mu\text{m}$ が好ましい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体或いは八面体のいわゆる正常晶である場合には、ハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。又、正常晶でない場合、例えば球状、棒状、或いは平板状の粒子の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。ハロゲン化銀の形状としては、特に制限はなく、立方体、八面体の所謂正常晶や正常晶でない球状、棒状、平板状等の粒子の何れであっても良い。また、ハロゲン化銀組成としても特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀の何れであっても良い。

【0090】このハロゲン化銀粒子は、いかなる方法で画像形成層に添加されてもよく、このときハロゲン化銀粒子は、還元可能な銀源に近接するように配置する。

又、ハロゲン化銀粒子は、有機酸銀とハロゲンイオンと

の反応による有機酸銀中の銀の一部又は全部をハロゲン化銀粒子に変換することによって調製してもよいし、ハロゲン化銀粒子を予め調製しておき、これを有機銀塩を調製するための溶液に添加してもよく、又はこれらの方法の組み合わせも可能であるが、後者が好ましい。一般にハロゲン化銀粒子は、有機銀塩に対して $0.75\sim 30$ 質量%含有することが好ましい。

【0091】ハロゲン化銀粒子の量は、ハロゲン化銀粒子と前述の有機銀塩の総量に対し 50% 以下、好ましくは $0.1\sim 25\%$ 、更に好ましくは $0.1\sim 15\%$ の間である。

【0092】本発明の熱現像感光材料に使用される感光性ハロゲン化銀乳剤は、英国特許第1,447,454号に記載されている様に、有機銀塩を調製する際にハライドイオン等のハロゲン成分を有機銀塩形成成分と共存させ、これに銀イオンを注入する事で有機銀塩の生成とはほぼ同時に生成させることが出来る。

【0093】更に他の方法としては、予め調製された有機銀塩の溶液もしくは分散液、又は有機銀塩を含むシート材料にハロゲン化銀形成成分を作用させて、有機銀塩の一部を感光性ハロゲン化銀粒子に変換することもできる。このようにして形成されたハロゲン化銀は、有機銀塩と有効に接触しており好ましい作用を呈する。ハロゲン化銀形成成分とは、有機銀塩と反応して感光性ハロゲン化銀粒子を生成しうる化合物であり、どのような化合物がこれに該当し有効であるかは、次のごとく簡単な試験で判別する事が出来る。即ち、有機銀塩と試験されるべき化合物を混入し必要ならば加熱した後にX線回折法によりハロゲン化銀に特有のピークがあるかを調べるものである。かかる試験によって有効であることが確かめられたハロゲン化銀形成成分としては、無機ハロゲン化合物、オニウムハライド類、ハロゲン化炭化水素類、N-ハロゲン化合物、その他の含ハロゲン化合物があり、その具体例については米国特許第4,009,039号、同第3,457,075号、同第4,003,749号、英国特許第1,498,956号及び特開昭53-27027号、同53-25420号に詳説されるが、以下にその一例を示す。

【0094】(1) 無機ハロゲン化物：例えば MX_n で表されるハロゲン化物（ここでMは、H、 NH_4 及び金属原子を表し、nはMがH及び NH_4 の時は1を、Mが金属原子の時はその原子価を表す。金属原子として、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、カドミウム、水銀、錫、アンチモン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、ロジウム、セリウム等がある）。また、臭素水などのハロゲン分子も有効である。

【0095】(2) オニウムハライド類：例えば、トリメチルフェニルアンモニウムブロマイド、セチルエチルジメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジル

アンモニウムブロマイドの様な第4級アンモニウムハライド、テトラエチルフォスホニウムブロマイドの様な第4級フォスホニウムハライド、トリメチルスルフォニウムアイオダイドの様な第3級スルフォニウムハライドが挙げられる。

【0096】(3) ハロゲン化炭化水素類：例えば、ヨードフォルム、ブロモフォルム、四塩化炭素、2-ブロム-2-メチルプロパン等が挙げられる。

【0097】(4) N-ハロゲン化合物：例えば、N-クロロ琥珀酸イミド、N-ブロム琥珀酸イミド、N-ブロムフタルイミド、N-ブロムアセトアミド、N-ヨード琥珀酸イミド、N-ブロムフトラゾン、N-ブロムオキサゾリノン、N-クロロフトラゾン、N-ブロムアセトアニリド、N、N-ジブロモベンゼンスルホンアミド、N-ブロモ-N-メチルベンゼンスルホンアミド、1,3-ジブロモ-4,4-ジメチルヒダントイン、N-ブロモウラゾール等が挙げられる。

【0098】(5) その他のハロゲン含有化合物：例えば、塩化トリフェニルメチル、臭化トリフェニルメチル、2-ブロム酢酸、2-ブロムエタノール、ジクロロベンゾフェノン等が挙げられる。

【0099】これらのハロゲン化銀形成成分は、有機銀塩に対して化学量論的には少量用いられる。通常、その範囲は、有機銀塩1モルに対し0.001~0.7モル、好ましくは0.03~0.5モルである。ハロゲン化銀形成成分は、上記の範囲で2種以上併用されてもよい。上記のハロゲン化銀形成成分を用いて有機銀塩の一部をハロゲン化銀に変換させる工程の反応温度、反応時間、反応圧力等の諸条件は、作製の目的にあわせ適宜設定する事が出来るが、通常、反応温度は-20~70℃、その反応時間は0.1~72時間であり、その反応圧力は、大気圧に設定されるのが好ましい。また、この反応は、後述する結合剤として使用されるポリマーの存在下に行われることが好ましい。この際のポリマーの使用量は、有機銀塩1部当たり0.01~100部、好ましくは0.1~10部である。

【0100】また、ハロゲン化銀形成成分により有機銀塩の一部を感光性ハロゲン化銀粒子に変換する際に、米国特許第3,980,482号明細書に記載されているように、増感を達成するために低分子量のアミド化合物を共存させてもよい。

【0101】また、これらの感光性ハロゲン化銀乳剤には、照度不軌や、階調調整の為に元素周期律表の6族から10族に属する金属、例えば、Rh、Ru、Re、Ir、Os、Fe等のイオン及びその錯体又は錯イオンを含有させることができる。特に錯イオンとして添加するのが好ましく、例えば、照度不軌のために IrCl_6^{2-} 等のIr錯イオンを添加してもよい。これらの金属のイオン又は錯体イオンは、一種類でもよいし、同種の金属及び異種の金属を二種以上併用してもよい。これらの金

属のイオン又は錯体イオンの含有量としては、一般的にはハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルが適当であり、好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルである。これらの金属のイオン又は錯体イオンを提供する化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましく、ハロゲン化銀粒子の調製、つまり核形成、成長、物理熟成、化学増感の前後のいずれの段階で添加してもよいが、特に、核形成、成長、物理熟成の段階で添加するのが好ましく、更には核形成、成長の段階で添加するのが好ましく、最も好ましくは核形成の段階で添加することである。添加に際しては、数回に渡って分割して添加してもよく、ハロゲン化銀粒子中に均一に含有させることもできるし、特開昭63-29603号、特開平2-306236号、同3-167545号、同4-76534号、同6-110146号、同5-273683号等に記載されている様に、粒子内に分布を持たせて含有させることもできるが、好ましくは、粒子内部に分布をもたせることである。これらの金属化合物は、水或いは適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類）に溶解して添加することができるが、例えば、金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物とNaCl、KClとを一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性銀塩溶液又は水溶性ハライド溶液中に添加する方法、或いは銀塩溶液とハライド溶液が同時に混合されるとき第3の水溶液として添加し、3液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、粒子形成中に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入する方法、或いはハロゲン化銀調製時に、予め金属のイオン又は錯体イオンをドープしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させる方法等がある。特に、金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物とNaCl、KClとを一緒に溶解した水溶液を水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。粒子表面に添加する時には、粒子形成直後又は物理熟成時途中もしくは終了時又は化学熟成時に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入することもできる。

【0102】本発明においては、本発明に係るカルコゲン化合物による化学増感に加えて、従来知られている前述の化学増感剤や下記の化学増感法を併せて行うことができ、化学増感の工程の条件、例えばpAg、温度、時間等については当業界で一般に行われている条件で行うことができる。

【0103】還元増感法は、ハロゲン化銀乳剤のハロゲン化銀粒子内部に施されるように、ハロゲン化銀粒子の製造工程にて、還元増感剤及び／又は水溶性銀塩を添加することによって施すことが好ましい。なお、ハロゲン化銀製造後に、ハロゲン化銀粒子の表面に還元増感を施す方法も好ましい方法の一つである。

【0104】還元増感剤の好ましい例としては、二酸化

チオ尿素、アスコルビン酸及びそれらの誘導体が挙げられる。又、その他の好ましい還元増感剤としては、ヒドラジン、ジエチレントリアミンの如きポリアミン類、ジメチルアミンボラン類、亜硫酸塩類等が挙げられる。還元増感剤の添加量は、還元増感剤の種類、ハロゲン化銀粒子の粒径、組成及び晶癖、反応系の温度、pH、pAgなどの環境条件によって変化させることが好ましいが、例えば、二酸化チオ尿素を用いる場合には、概ねハロゲン化銀1モル当たり0.01~2mg用いることにより好ましい結果が得られる。また、アスコルビン酸を用いる場合は、ハロゲン化銀1モル当たり50mg~2gの範囲が好ましい。還元増感の条件として、温度は約40~70℃、時間は約10~200分、pHは5~11、pAgは約1~10の範囲が好ましい。ここでいうpAg値は、Ag⁺イオン濃度の逆数で表す。また、水溶性銀塩を用いる場合には、硝酸銀が好ましい。水溶性銀塩の添加により、粒子形成中に銀イオンのシングルアディクション部分を導入がなされ、いわゆる銀熟成が施される。銀熟成時のpAgは、1~6が適当であり、好ましくは2~4である。温度、pH及び時間などの条件は、上記の還元増感で記載の条件範囲が好ましい。

【0105】還元増感が施されたハロゲン化銀粒子を含むハロゲン化銀乳剤の安定剤としては、公知の安定剤を用いることができ、特開昭57-82831号に開示されている酸化防止剤及びV. S. Gahler著の論文「Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie Bd. 63, 133 (1969)」及び特開昭54-1019号に記載されているチオスルホン酸類を併用することが本発明においては好ましい。尚、これらの化合物の添加は、結晶成長から塗布直前の調製工程までのいずれの過程でも良い。

【0106】本発明の熱現像感光材料は、常温で安定であるが、露光後高温（例えば、80℃~140℃）に加熱することで現像される。加熱することで有機銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は、露光でハロゲン化銀に発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。この反応過程は、外部から水等の処理液を供給することなしで進行する。

【0107】本発明の熱現像感光材料においては、還元剤を内蔵することが好ましい。好適な還元剤の例は、米国特許第3,770,448号、同第3,773,512号、同第3,593,863号、及びRD第17029及び29963に記載されており、次のものがある。アミノヒドロキシシクロアルケノン化合物（例えば、2-ヒドロキシピペリジノー-2-シクロヘキセノン）；還元剤の前駆体としてアミノリダクトン類（reduct

ones）エステル（例えば、ピペリジノヘキソースリダクトンモノアセテート）；N-ヒドロキシ尿素誘導体（例えば、N-p-メチルフェニル-N-ヒドロキシ尿素）；アルデヒド又はケトンのヒドラゾン類（例えば、アントラセンアルデヒドフェニルヒドラゾン）；ホスファーマミドフェノール類；ホスファーマミドアニリン類；ポリヒドロキシベンゼン類（例えば、ヒドロキノン、p-ブチル-ヒドロキノン、イソプロピルヒドロキノン及び（2,5-ジヒドロキシフェニル）メチルスルホン）；スルフヒドロキサム酸類（例えば、ベンゼンスルフヒドロキサム酸）；スルホンアミドアニリン類（例えば、4-（N-メタンスルホンアミド）アニリン）；2-テトラゾリルチオヒドロキノン類（例えば、2-メチル-5-（1-フェニル-5-テトラゾリルチオ）ヒドロキノン）；テトラヒドロキノキサリン類（例えば、1,2,3,4-テトラヒドロキノキサリン）；アミドオキシン類；アジン類（例えば、脂肪族カルボン酸アリールヒドラザイド類とアスコルビン酸の組み合わせ）；ポリヒドロキシベンゼンとヒドロキシルアミンの組み合わせ、リダクトン及び／又はヒドラジン；ヒドロキサム酸類；アジン類とスルホンアミドフェノール類の組み合わせ； α -シアノフェニル酢酸誘導体；ビス- β -ナフトールと1,3-ジヒドロキシベンゼン誘導体の組み合わせ；5-ピラゾロン類；スルホンアミドフェノール還元剤；2-フェニルインダン-1,3-ジオン等；クロマン；1,4-ジヒドロピリジン類（例えば、2,6-ジメトキシ-3,5-ジカルボエトキシ-1,4-ジヒドロピリジン）；ビスフェノール類（例えば、ビス（2-ヒドロキシ-3-*p*-ブチル-5-メチルフェニル）メタン、ビス（6-ヒドロキシ-*m*-トリ）メシトール（mesitol）、2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン、4,5-エチリデン-ビス（2-*p*-ブチル-6-メチル）フェノール）、紫外線感応性アスコルビン酸誘導体及び3-ピラゾリドン類。中でも特に好ましい還元剤はヒンダードフェノール類である。

【0108】還元剤の使用量は、好ましくは銀1モル当り 1×10^{-2} ~10モル、特に好ましくは 1×10^{-2} ~1.5モルである。

【0109】本発明の熱現像感光材料に好適なバインダーは、透明又は半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、ゼラチン、アラビアゴム、ポリ（ビニルアルコール）、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ（ビニルピロリドン）、カゼイン、デンブ、ポリ（アクリル酸）、ポリ（メチルメタクリル酸）、ポリ（塩化ビニル）、ポリ（メタクリル酸）、コポリ（スチレン-無水マレイン酸）、コポリ（スチレン-アクリロニトリル）、コポリ（スチレン-ブタジエ

ン)、ポリ(ビニルアセタール)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)及びポリ(ビニルブチラール))、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(ビニルアセテート)、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類がある。バインダーは親水性でも非親水性でもよい。

【0110】本発明において、感光層のバインダー量は、 $1.5 \sim 6 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。更に好ましくは $1.7 \sim 5 \text{ g/m}^2$ である。 1.5 g/m^2 未満では未露光部の濃度が大幅に上昇し、使用に耐えない場合がある。

【0111】本発明においては、感光層側にマット剤を含有することが好ましく、熱現像後の画像の傷つき防止のためには、感光材料の表面にマット剤を配することが好ましい。又そのマット剤は、感光層側の全バインダーに対し、質量比で $0.5 \sim 10\%$ 含有することが好ましい。本発明において用いられるマット剤の材質は、有機物及び無機物のいずれでもよい。例えば、無機物としては、スイステ許第330、158号等に記載のシリカ、仏国特許第1、296、995号等に記載のガラス粉、英国特許第1、173、181号等に記載のアルカリ土類金属又はカドミウム、亜鉛等の炭酸塩等をマット剤として用いることができる。有機物としては、米国特許第2、322、037号等に記載の澱粉、ベルギー特許第625、451号や英国特許第981、198号等に記載された澱粉誘導体、特公昭44-3643号等に記載のポリビニルアルコール、スイステ許第330、158号等に記載のポリスチレン或いはポリメタアクリレート、米国特許第3、079、257号等に記載のポリアクリロニトリル、米国特許第3、022、169号等に記載されたポリカーボネート等の有機マット剤を用いることができる。マット剤の形状は、定形、不定形いずれでもよいが、好ましくは定形で、特に球形が好ましく用いられる。マット剤の大きさは、マット剤の体積を球形に換算したときの直径で表され、本発明におけるマット剤の粒径とは、この球形換算した直径のことを示すものとする。本発明に用いられるマット剤は、平均粒径が $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、更に好ましくは $1.0 \sim 8.0 \mu\text{m}$ である。又、粒子サイズ分布の変動係数としては、 50% 以下であることが好ましく、更に好ましくは 40% 以下であり、特に好ましくは 30% 以下となるマット剤である。ここでいう粒子サイズ分布の変動係数とは、

変動係数 = (粒径の標準偏差) / (粒径の平均値) $\times 100(\%)$

で表される。本発明において、マット剤は任意の構成層中に含むことができるが、好ましくは感光層以外の構成層に添加することであり、更に好ましくは支持体から見て最も外側の層への添加である。マット剤の添加方法

は、予め塗布液中に分散させて塗布する方法であっても良いし、或いは塗布液を塗布し乾燥が終了する迄の間にマット剤を噴霧する方法を用いても良い。また、複数の種類のマット剤を添加する場合には、上記両者の方法を併用しても良い。

【0112】本発明の熱現像感光材料は、支持体上に少なくとも一層の感光層を有している。支持体の上に感光層のみを形成しても良いが、感光層の上に少なくとも1層の非感光層を形成することが好ましい。感光層を通して光の量又は波長分布を制御するため、感光層と同じ側又は反対側にフィルター層を形成しても良いし、感光層に直接、本発明に係る染料や公知の顔料等を含ませても良い。感光層は、複数層にしても良く、階調の調節のため感度の異なる構成、例えば高感層/低感層又は低感層/高感層にしても良い。各種の添加剤は、感光層、非感光層、又はその他の形成層のいずれに添加しても良い。本発明の熱現像感光材料には、例えば界面活性剤、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤、被覆助剤等を用いても良い。

【0113】本発明の熱現像感光材料には、色調剤を添加することが好ましい。好適な色調剤の例は、RD第17029号に開示されており、具体的には以下のものを挙げることができる。すなわち、イミド類(例えば、フタルイミド);環状イミド類、ピラゾリン-5-オン類、及びキナゾリノン(例えば、スクシニイミド、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリン及び2,4-チアゾリジンジオン);ナフタールイミド類(例えば、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタールイミド);コバルト錯体(例えば、コバルトのヘキサミントリフルオロアセテート)、メルカプタン類(例えば、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール);N-(アミノメチル)アリアルジカルボキシイミド類(例えば、N-(ジメチルアミノメチル)フタルイミド);ブロックされたピラゾール類、イソチウロニウム(isothiuronium)誘導体及びある種の光漂白剤の組み合わせ(例えば、N,N'-ヘキサメチレン(1-カルバモイル-3,5-ジメチルピラゾール)、1,8-(3,6-ジオキサオクタン)ビス(イソチウロニウムトリフルオロアセテート)、及び2-(トリプロモメチルスルホニル)ベンゾチアゾールの組み合わせ);メロシアン染料(例えば、3-エチル-5-((3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン(ベンゾチアゾリニリデン))-1-メチルエチリデン)-2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン);フタラジノン、フタラジノン誘導体又はこれらの誘導体の金属塩(例えば、4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメチルオキシフタラジノン、及び2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオン);フタラジノンとスルフィン酸誘導体の組み合わせ(例えば、6-クロロフタラジノン+ベンゼンスル

フィン酸ナトリウム又は8-メチルフタラジノン+p-トリスルホン酸ナトリウム)；フタラジン+フタル酸の組み合わせ：フタラジン(フタラジンの付加物を含む)とマレイン酸無水物、及びフタル酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸又はo-フェニレン酸誘導体及びその無水物(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸及びテトラクロロフタル酸無水物)から選択される少なくとも1つの化合物との組み合わせ；キナゾリンジオン類、ベンズオキサジン、ナルトキサジン誘導体；ベンズオキサジン-2,4-ジオン類(例えば、1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオン)；ピリミジン類及び不斉トリアジン類(例えば、2,4-ジヒドロキシピリミジン)、及びテトラアザペンタレン誘導体(例えば、3,6-ジメチルカプト-1,4-ジフェニル-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン)等を挙げることができ、特に好ましい色調剤は、フタラゾン又はフタラジンである。

【0114】本発明の熱現像感光材料には、例えば、特開昭63-159841号、同60-140335号、同63-231437号、同63-259651号、同63-304242号、同63-15245号、米国特許第4,639,414号、同第4,740,455号、同第4,741,966号、同第4,751,175号及び同第4,835,096号に記載された増感色素が使用できる。

【0115】本発明に使用される有用な増感色素は、例えばRD Item 7643IV-A項(1978年12月p.23)、同Item 1831X項(1978年8月p.437)に記載もしくは引用された文献に記載されている。特に各種スキャナー光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を、有利に選択することが好ましい。

【0116】例えばA)アルゴンレーザー光源に対しては、特開昭60-162247号、特開平2-48653号、米国特許第2,161,331号、西独特許第936,071号記載のシンプルメロシアニン類、B)ヘリウム-ネオンレーザー光源に対しては、特開昭50-62425号、同54-18726号、同59-102229号に示された三核シアニン色素類に示されたメロシアニン類、C)LED光源及び赤色半導体レーザーに対しては特公昭48-42172号、同51-9609号、同55-39818号、特開昭62-284343号、特開平2-105135号に記載されたチアカルボシアニン類、D)赤外半導体レーザー光源に対しては特開昭59-191032号、特開昭60-80841号に記載されたトリカルボシアニン類、特開昭59-192242号、特開平3-67242号の一般式(IIIa)、一般式(IIIb)で表される4-キノリン核を含むジカルボシアニン類などが有利に選択される。赤外レーザー光源の波長は、750nm以上、さらには8

00nm以上であることが好ましく、このような波長域のレーザーに対応させるためには、特開平4-182639号、同5-341432号、特公平6-52387号、同3-10931号、米国特許第5,441,866号、特開平7-13295号等に記載されている増感色素が好ましく用いられる。これらの増感色素は、単独に用いてもよいが、それらを組合せて用いてもよく、増感色素の組合せは、特に強色増感の目的でしばしば用いられる。これは、増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感作用を示す物質をハロゲン化銀乳剤中に含むことである。

【0117】本発明の熱現像感光材料の画像記録における露光は、Arレーザー(488nm)、He-Neレーザー(633nm)、赤色半導体レーザー(670nm)、赤外半導体レーザー(780nm、830nm)などのレーザー走査露光により行うことが好ましい。本発明に係る熱現像感光材料は、特に、レーザーパワーがハイパワーであることや、感光材料を透明にできる等の観点から、赤外レーザー露光用熱現像感光材料であることが好ましい。

【0118】請求項2に係る発明では、熱現像感光材料を600~900nmの赤外レーザーで露光することが特徴であり、さらに赤外レーザー露光の波長が750nm以上、特に好ましくは800nm以上であることが好ましい。このような波長域のレーザーに対応させるためには、これらの波長域、即ち、赤外域に感度を有するように分光増感させる必要がある。赤外分光増感色素としては公知のものをを用いればよい。

【0119】また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを併せて用いることもできる。これらレーザーは、必要とする出力を得るために、複数本合波して用いてもよい。本発明では、 10^{-2} 秒以下の露光時間で感度の改善が著しく、好ましくは 10^{-3} 秒以上 10^{-5} 秒以下である。

【0120】請求項3の発明においては、感光材料の露光面と走査レーザー光のなす角が実質的に垂直になることがないレーザー走査露光装置を用いることが特徴であり、該レーザー走査露光装置を用いることにより、本発明の効果をより発揮することができる。ここで、「実質的に垂直になることがない」とは、レーザー走査中に最も垂直に近い角度として、好ましくは55度以上88度以下、より好ましくは60度以上86度以下、更に好ましくは65度以上84度以下、最も好ましくは70度以上82度以下であることをいう。レーザー光が、感光材料に走査されるとき感光材料露光面でのビームスポット直径は、好ましくは200 μ m以下、より好ましくは100 μ m以下である。これは、スポット径が小さい方がレーザー入射角度の垂直からのずらし角度を減らせる点で好ましい。なお、ビームスポット直径の下限は10

μm である。このようなレーザー走査露光を本発明に係る感光材料に適用することにより、特に干涉縞様のムラの発生等のような反射光に係る画質劣化を減じることができる。

【0121】また、請求項4に係る発明においては、露光を縦マルチである走査レーザー光を発するレーザー走査露光装置を用いて行うことが特徴である。縦単一モードの走査レーザー光に比べ、本発明に係る方式は、干涉縞様のムラの発生等に起因する画質劣化を減少することができる。縦マルチ化するには、合波による戻り光を利用する、高周波重畳をかけるなどの方法を用いることができる。なお、本発明で言う縦マルチとは、露光波長が単一でないことを意味し、通常露光波長の分布が5nm以上、好ましくは10nm以上になることが好ましい。露光波長の分布の上限には特に制限はないが、通常60nm程度である。

【0122】本発明の熱現像感光材料は、常温では安定であるが、露光後高温に加熱することにより現像がなされる。本発明の熱現像感光材料は、いかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した感光材料を昇温し現像される。

【0123】熱現像感光材料への熱供給手段としては、感光層のある面をヒートドラムなどに密着させる方式、感光層のある面の裏側をヒートパネルなどに密着させる方式、または、オープン内をローラーで搬送させる方式などがあるが、感光層のある面をヒートドラムなどに密着させる方式、感光層のある面の裏側をヒートパネルなどに密着させる方式が、熱を安定して供給できる点で好ましく用いられる。熱現像材料と接触するヒートドラムや、ヒートパネルの表面には、密着性と熱伝導性の点でシリコンラバーが貼り付けてあるのが通常である。

【0124】請求項5に係る発明においては、現像温度としては80～200℃で行うことが特徴であり、さらに好ましくは100～140℃である。加熱温度が80℃以下では短時間で十分な画像濃度が得られず、又200℃以上ではバインダーが熔融し、ローラーへの転写など、画像そのものだけでなく搬送性や現像機等へも悪影響を及ぼす。現像時間は、迅速処理が望ましく、1～60秒が好ましく、5～30秒がさらに好ましい。

【0125】本発明の熱現像感光材料では、環境適性上、好ましくはモノシート型（画像形成するために供与した材料が全て観察される画像シートとして完成される型）熱現像感光材料である。

【0126】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0127】実施例1

《熱現像感光材料試料の作製》以下に示す方法に従い、熱現像感光材料である試料1～20を作製した。

【0128】（支持体の作製）濃度0.160（コニカ

社製デンシトメーターPDA-65での測定値）に青色着色した、厚み175 μm のポリエチレンテレフタレートフィルムの両面に8W/ m^2 ・分のコロナ放電処理を施した。

【0129】（感光性乳剤の調製）

〔感光性ハロゲン化銀乳剤の調製〕水900ml中に平均分子量10万のオセインゼラチン7.5g及び臭化カリウム10mgを溶解して温度35℃、pHを3.0に合わせた後、硝酸銀74gを含む水溶液370ml、（98/2）のモル比の臭化カリウムと沃化カリウムを上記硝酸銀と等モル及び塩化イリジウムを銀1モル当たり 1×10^{-4} モルを含む水溶液370mlを、pAg 7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で10分間かけて添加した。その後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン0.3gを添加し、NaOHでpHを5に調整して平均粒子サイズ0.05 μm 、粒子サイズの変動係数12%、〔100〕面比率87%の立方体沃臭化銀粒子を得た。この乳剤にゼラチン凝集剤を用いて凝集沈降させ、脱塩処理後フェノキシエタノール0.1gを加え、pH5.9、pAg 7.5に調整して、感光性ハロゲン化銀乳剤を得た。

【0130】〔粉末有機銀塩の調製〕4720mlの純水に、ベヘン酸111.4g、アラキジン酸83.8g、ステアリン酸54.9gを80℃で溶解した。次いで、高速で攪拌しながら1.5モル/Lの水酸化ナトリウム水溶液540.2mlを添加し、濃硝酸6.9mlを加えた後、55℃に冷却して有機酸ナトリウム溶液を得た。該有機酸ナトリウム溶液の温度を55℃に保ったまま、銀として0.038モル相当の上記感光性ハロゲン化銀乳剤と純水450mlを添加し、5分間攪拌した。次に1モル/Lの硝酸銀溶液760.6mlを2分間かけて添加し、さらに20分攪拌した後、濾過により水溶性塩類を除去した。その後、濾液の電導度が2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで脱イオン水による水洗、濾過を繰り返し、遠心脱水を行った後、質量の減少がなくなるまで加熱した窒素気流下で乾燥を行い、粉末有機銀塩を得た。

【0131】〔感光性乳剤分散液の調製〕ポリビニルブチラル粉末（Monsanto社 Butvar B-79）14.57gをメチルエチルケトン（以降、MEKと略す）1457gに溶解し、ディゾルバー型ホモジナイザーにて攪拌しながら、500gの粉末有機銀塩を徐々に添加して十分に混合した。その後1mm径のZrビーズ（東レ製）を80%充填したメディア型分散機（gett zmann社製）にて周速13m、ミル内滞留時間0.5分間にて分散を行ない感光性乳剤分散液を調製した。

【0132】（塗布液の調製）〔感光層塗布液Em-1A～1Tの調製〕

〈感光層塗布液Em-1Aの調製〉前記作製した感光性

乳剤分散液500gを用いて、これに窒素気流下でMEK 100gを攪拌しながら加え24℃に保温した。30分後に、ビス(ジメチルアセトアミド)ジブロモプロモイトの10%メタノール溶液を2.50ml添加して1時間攪拌し、さらに、臭化カルシウムの10%メタノール溶液を4ml添加した後、15分攪拌した。次いで、色素安定剤-1と酢酸カリウムの質量比で1:5の混合溶液(色素安定剤-1の20質量%メタノール溶液)

1.8mlを加え15分攪拌した。次に赤外増感色素で

デスモデュ N3300 (モーベイ社製、脂肪族イソシアネート)

1.10g

カブリ防止剤(2-(トリブロムメチルスルホニル)-ピリジン)

1.55g

1.1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-2-メチル
プロパン

15g

テトラクロロフタル酸

0.5g

4-メチルフタル酸

0.5g

染料(例示化合物3-6) 感光層の吸収極大の吸光度が0.9になる量

〔感光層塗布液Em-1Bの調製〕上記感光層塗布液Em-1Aの調製において、感光性乳剤分散液500gを用いて、これに窒素気流下でMEK 100gを攪拌しながら加え24℃に保温した後、化学増感剤としてチオ硫酸ナトリウムを銀1モル当たり 8×10^{-4} モル添加して30分間化学熟成を施したこと、赤外増感色素としてDye-1に代えてDye-3を用いたこと及び染料として例示化合物3-6に代えて例示化合物4-21を用いた以外は同様にして、感光層塗布液Em-1Bを調製した。

【0134】〔感光層塗布液Em-1C~1Tの調製〕感光層塗布液Em-1Bの調製において、表1記載の様にカルコゲン増感剤の種類と量、赤外増感色素の種類及び染料の種類を変更した以外は同様にして、感光層塗布液Em-1C~1Tを調製した。

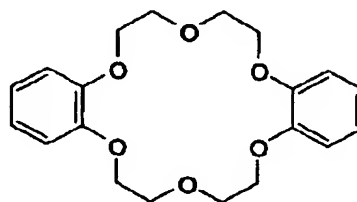
【0135】

【化29】

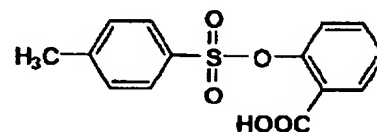
あるDye-1及び色素安定剤-2の混合溶液(混合質量比率1:250、増感色素として0.1質量%のMEK溶液)を7ml添加して1時間攪拌した後、温度を13℃まで降温してさらに30分攪拌した。これを13℃に保温したまま、ポリビニルブチラール48gを添加して充分溶解させてから、以下の添加物を添加して、感光層塗布液Em-1Aを調製した。なお、上記の操作はすべて窒素気流下で行った。

【0133】

色素安定剤-1



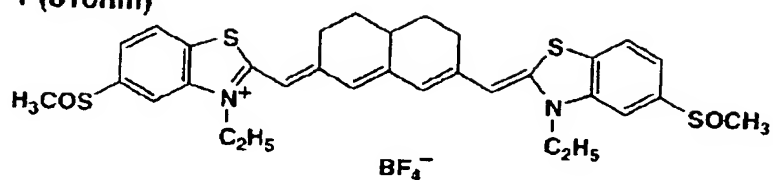
色素安定剤-2



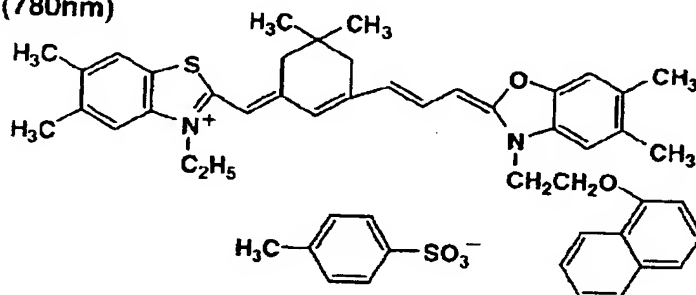
【0136】

【化30】

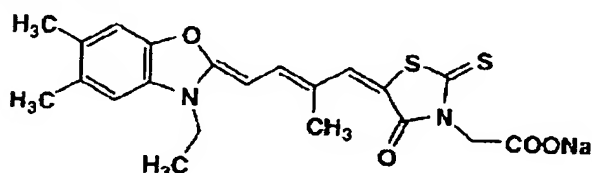
Dye-1 (810nm)



Dye-2 (780nm)



Dye-3 (647nm)



【0137】

【表1】

試料 番号	感光層塗布液番号		バック面 塗布液番号	感光層上層/下層の化学増感剤		赤外増感色素 種類	感光層/バック層 の赤外染料種類	備 考
	感光層 上層	感光層 下層		化合物名	添加量 (モル/Agモル)			
1	Em-1A	Em-1A	1	—	—	Dye-1	3-6	比較例
2	Em-1B	Em-2A	2	チオ硫酸ナトリウム	8×10^{-4}	Dye-3	4-21	比較例
3	Em-1C	Em-2B	3	チオ硫酸ナトリウム	8×10^{-4}	Dye-2	5-3	比較例
4	Em-1D	Em-3A	4	チオ硫酸ナトリウム	8×10^{-4}	Dye-1	3-6	比較例
5	Em-1E	Em-3B	5	例示化合物 1-5	4×10^{-4}	Dye-1	3-6	本発明
6	Em-1F	Em-2C	6	例示化合物 1-26	4×10^{-4}	Dye-1	3-2	本発明
7	Em-1G	Em-2D	7	例示化合物 1-8	8×10^{-4}	Dye-1	3-3	本発明
8	Em-1H	Em-2E	8	例示化合物 1-27	8×10^{-4}	Dye-1	2-1	本発明
9	Em-1I	Em-2F	9	例示化合物 1-26	8×10^{-4}	Dye-1	2-1	本発明
10	Em-1J	Em-2G	10	例示化合物 1-8	8×10^{-4}	Dye-1	2-1	本発明
11	Em-1K	Em-2H	11	例示化合物 1-17	1.3×10^{-4}	Dye-1	2-1	本発明
12	Em-1L	Em-2I	12	1-8 : 1-38 = 8 : 2	8×10^{-4}	Dye-1	2-1	本発明
13	Em-1M	Em-2J	13	1-8 : 1-31 = 8 : 2	8×10^{-4}	Dye-1	2-1	本発明
14	Em-1N	Em-2K	14	1-8 : 1-36 = 8 : 2	8×10^{-4}	Dye-1	2-1	本発明
15	Em-1O	Em-3C	15	例示化合物 1-8	8×10^{-4}	Dye-1	2-2	本発明
16	Em-1P	Em-3D	16	例示化合物 1-8	8×10^{-4}	Dye-1	2-4	本発明
17	Em-1Q	Em-3E	17	例示化合物 1-16	2×10^{-4}	Dye-3	4-43	本発明
18	Em-1R	Em-2L	18	1-8 : 1-37 = 8 : 2	8×10^{-4}	Dye-3	4-21	本発明
19	Em-1S	Em-2M	19	1-8 : 1-41 = 8 : 2	8×10^{-4}	Dye-2	5-3	本発明
20	Em-1T	Em-3F	20	例示化合物 1-2	8×10^{-4}	Dye-2	5-9	本発明

【0138】〔感光層塗布液Em-2A～2Mの調製〕
 〈感光層塗布液Em-2Aの調製〉上記感光層塗布液Em-1Bの調製において、新たに最高濃度向上剤-1を0.44g添加した以外は同様にして、感光層塗布液Em-2Aを調製した。

【0139】〈感光層塗布液Em-2B～2Mの調製〉

感光層塗布液Em-2Aの調製において、表1に記載の様にカルコゲン増感剤の種類と量、赤外増感色素の種類及び染料の種類を変更した以外は同様にして、感光層塗布液Em-2B～2Mを調製した。

【0140】〔感光層塗布液Em-3A～3Fの調製〕
 〈感光層塗布液Em-3Aの調製〉前記作製した感光性

乳剤分散液500gを用いて、これに窒素気流下でMEK100gを攪拌しながら加え24℃に保温した後、化学増感剤としてチオ硫酸ナトリウムを銀1モル当たり 8×10^{-4} モル添加して30分間化学熟成を施した。その後、塩化鉄(FeCl_2)の5%メタノール溶液を2.0ml添加して1時間攪拌した後、臭化カルシウムの10%メタノール溶液を4ml添加して、15分攪拌した。次いで、色素安定剤-1と酢酸カリウムの質量比で1:5の混合溶液(色素安定剤-1の20質量%メタノール溶液)1.8mlを加え15分攪拌した。次に赤外

デスモデュ N3300(モーベイ社製、脂肪族イソシアネート)

1.10g

カブリ防止剤(2-(トリブロムメチルスルホニル)-ピリジン)

1.55g

1.1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-2-メチルプロパン

15g

テトラクロロフタル酸

0.5g

4-メチルフタル酸

0.5g

染料(例示化合物3-6) 感光層の吸収極大の吸光度が0.9になる量

最高濃度向上剤-2

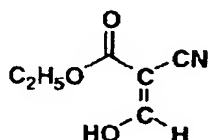
1.4g

〔感光層塗布液Em-3B~3Fの調製〕感光層塗布液Em-3Aの調製において、表1に記載の様にカルコゲン増感剤の種類と量、赤外増感色素の種類及び染料の種類を変更した以外は同様にして、感光層塗布液Em-3B~3Fを調製した。

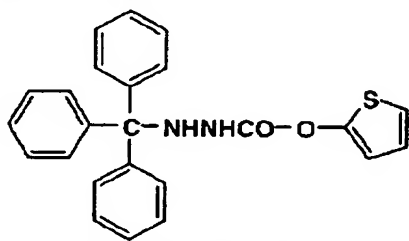
【0142】

【化31】

最高濃度向上剤-1



最高濃度向上剤-2



【0143】〔表面保護層塗布液の調製〕MEKを865g攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート(Eastman Chemical社製、CAB171-15)を96g、ポリメチルメタクリル酸(ローム&ハース社製、パラロイドA-21)を4.5g、ビニ

増感色素であるDye-1及び色素安定剤-2の混合溶液(混合質量比率1:250、増感色素として0.1質量%のMEK溶液)を7ml添加して1時間攪拌した後、温度を13℃まで降温してさらに30分攪拌した。これを13℃に保温したまま、ポリビニルブチラール48gを添加して充分溶解させてから、以下の添加物を添加して、感光層塗布液Em-3Aを調製した。なお、上記の操作はすべて窒素気流下で行った。

【0141】

ルスルホン化合物HD-1(*1)を1.5g、ベンゾトリアゾールを1.0g、F系活性剤(旭硝子社製、サーフロンKH40)を1.0g添加し溶解した。次に下記マット剤分散液30gを添加して攪拌しながら、フタラジン15gを添加して、表面保護層塗布液を調製した。

【0144】(*1)HD-1:1.3-1-ビス(ビニルスルホニル)-2-ヒドロキシプロパン

〔マット剤分散液の調製〕セルロースアセテートブチレート(Eastman Chemical社製、CAB171-15)7.5gをMEK42.5gに溶解し、その中に、炭酸カルシウム(Speciality Minerals社製、Super-Pflex200)5gを添加し、ディゾルバー型ホモジナイザーにて8000rpmで30min分散しマット剤分散液を調製した。

【0145】〔バック面塗布液の調製〕MEK830gを攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート(Eastman Chemical社製、CAB381-20)84.2g、ポリエステル樹脂(Bostic社製、VitelPE2200B)4.5gを添加し溶解した。溶解した液に、表1に記載のように本発明の一般式(2)~(5)で表される染料を、バック面の塗布試料における染料の吸収極大の吸光度が0.35となるように添加し、さらにメタノール43.2gに溶解したフッ素系活性剤(旭硝子社製、サーフロンKH40)4.5gとフッ素系活性剤(大日本インク社製、メガファックF120K)2.3gを添加して、溶解するまで十分に攪拌を行った。最後に、MEKに1質量%の濃度でディゾルバー型ホモジナイザーにて分散したシリカ(W、

R, Grace社製、シロイド64X6000)を75g添加、攪拌し、バック面の塗布液1~20を調製した。

【0146】(感光層面側及びバック面側の塗布)

〔感光層面側の塗布〕前記調製した各感光層塗布液及び各表面保護層塗布液を用いて、表1記載の構成で支持体側から感光層下層、感光層上層及び表面保護層を、それぞれ押し出しコーターを用いて、同時重層塗布することにより熱現像感光材料1~20を作製した。なお、塗布は、感光層下層が塗布銀量として 0.5 g/m^2 、感光層上層が塗布銀量として 0.6 g/m^2 、表面保護層が乾燥膜厚として $1.45\mu\text{m}$ になる様に行った。その後、乾燥温度 75°C 、露点温度 10°C の乾燥風を用いて、5分間乾燥を行った。

【0147】〔バック面側の塗布〕上記調製したバック面塗布液1~20を、それぞれ乾燥膜厚が $3.5\mu\text{m}$ になるように押し出しコーターを用いて塗布、乾燥を行った。乾燥温度は 100°C 、露点温度 10°C の乾燥風を用いて5分間かけて乾燥した。なお、感光層面側とバック面側の各塗布液の組み合わせは、表1記載の構成で行った。

【0148】《熱現像感光材料の評価》上記作製した熱現像感光材料試料1~20について、以下の方法にて特性評価を行った。

【0149】(カブリ及び感度の測定)上記作製した各熱現像感光材料を半切りサイズに加工した後、各々の試料作製で用いた赤外増感色素と染料に対応して、 647 nm 、 780 nm 又は 810 nm の半導体レーザーを適宜選択して像露光を施した。なお、露光においては、試料の露光面と露光レーザー光の角度は 80° とし、また、レーザーの出力は、 75 mW とし、高周波重畳を縦マルチモードで出力した。露光時間は 1×10^{-7} 秒で露光した。熱現像処理は、ヒートドラムを用いて均一加熱を行い、処理条件は、 120°C 、15秒で行った。以上

のようにして作製した熱現像処理済み試料の濃度を光学濃度計(コニカ社製 PDA-65)で測定し、濃度D-露光量 $\log E$ からなる特性曲線を作製し、最小濃度(カブリ濃度)及び感度を測定した。なお、感度は最小濃度(カブリ濃度)より1.0高い濃度を与える露光量の逆数を感度と定義し、試料1のカブリ濃度及び感度をそれぞれ100とした相対値で表示した。

【0150】(鮮鋭性の評価)各試料の10本/mmにおけるMTFを測定し、試料1のMTF値を100とする相対値で表示した。

【0151】(処理済み試料の副吸収の評価)熱現像済み試料の未露光部(カブリ部分)について、可視光領域の副吸収濃度を測定し、試料1における可視光領域の副吸収極大の吸光度を100とした相対値で評価した。なお、数値は、小さいほど不正吸収である副吸収が少なく好ましいことを表す。

【0152】(生保存性の評価)作製した熱現像感光材料を、内部が 25°C で相対湿度55%に保たれた遮光性の密閉容器中に封入し、 50°C で7日間経時した。これを強制経時処理という。比較として同じ熱現像感光材料を、 25°C で相対湿度55%にて遮光容器中に7日経時保存した。これを比較用経時処理という。これらの処理を施した各試料を、前記カブリ、感度の評価に用いたものと同じ露光及び熱現像を行い、カブリ部分の濃度を下式により測定した。

【0153】(カブリ濃度の増加巾) = (強制経時処理時のカブリ濃度) - (比較用経時処理時のカブリ濃度)
測定したカブリ濃度の増加巾を、熱現像感光材料の保存安定性の尺度とし、数値としては、試料1のカブリ濃度の増加巾を100とした相対値で表した。

【0154】以上により得られた各結果を表2に示す。

【0155】

【表2】

試料番号	相対かぶり濃度	相対感度	鮮鋭性	副吸収濃度	保存安定性	備 考
1	100	100	100	100	100	比較例
2	463	110	100	123	100	比較例
3	460	112	100	125	100	比較例
4	462	111	100	100	100	比較例
5	100	103	99	100	91	本発明
6	103	105	97	100	89	本発明
7	100	122	95	100	90	本発明
8	101	119	34	39	56	本発明
9	102	120	35	36	55	本発明
10	99	125	33	39	45	本発明
11	100	109	39	38	60	本発明
12	102	130	36	39	45	本発明
13	102	131	37	38	46	本発明
14	102	128	35	39	44	本発明
15	101	123	35	40	48	本発明
16	100	122	36	41	49	本発明
17	100	115	96	120	96	本発明
18	101	119	95	121	95	本発明
19	101	120	95	119	94	本発明
20	100	119	94	120	96	本発明

【0156】表2より明らかなように、本発明の構成を有する試料は、比較品に対し、カブリ濃度が低く、十分な感度があり、良好な鮮鋭性を有し、熱現像処理後の副吸収比率が低く、かつ熱現像感光材料の保存安定性も良好であることがわかる。

【0157】

【発明の効果】本発明により、高感度でカブリが低く、画像の鮮鋭性が優れ、保存安定性が良好で、かつ形成画像の副吸収が低いレーザーイメージャー用及びイメージセッター出力フィルム用熱現像感光材料とその画像形成方法を提供することができた。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ド (参考)
C 0 9 B 23/00		C 0 9 B 23/00	L
57/00		57/00	Z
G 0 3 C 5/08	3 5 1	G 0 3 C 5/08	3 5 1
G 0 3 D 13/00		G 0 3 D 13/00	A
			H

THIS PAGE BLANK (USPTO)